CHIMIE FIZICĂ GENERALĂ

EDITURA DIDACTICĂ ŞI PEDAGOGICĂ – BUCUREŞTI – 1978

MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI ÎNVĂȚĂMÎNTULUI

VICTORIA BEDNAR

HORST BEDNAR

CHIMIE FIZICĂ GENERALĂ

Nic. Vlad
C.F.S. Iași

EDITURA DIDACTICĂ ȘI PEDAGOGICĂ
BUCUREȘTI 1978

Scanned with OKEN Scanner

„Cercetările în domeniul chimiei fizice și al chimiei analitice vor trebui să contribuie în mai mare măsură la soluționarea sarcinilor actuale și de perspectivă ale industriei noastre chimice, prin elaborarea de metode și tehnici analitice corespunzătoare. În mod special trebuie aprofundate studiile de cinetică chimică și de structură care pot contribui la perfecționarea catalizatorilor și a sistemelor catalitice aplicate în industrie, în scopul creșterii eficienței economice a proceselor tehnologice. Este necesară, de asemenea, dezvoltarea cercetărilor în domeniul coroziunii, astfel încît pe baza aprofundării fenomenelor specifice să poată fi stabilite soluțiile cele mai corespunzătoare de protecție a instalațiilor. Prin întărirea legăturii cercetării cu proiectarea tehnologică trebuie să asigurăm — pe baza amplificării cercetărilor în domeniul chimiei fizice și chimiei analitice — datele și constantele fizice necesare elaborării și dimensionării tehnologice a utilajelor chimice".

Acad. Dr. Ing. ELENA CEAUȘESCU
Cuvînt de deschidere la Congresul Național de Chimie, București, 11-14 septembrie 1978

Scanned with OKEN Scanner

PREFAȚĂ

Prezentul manual este destinat studenților secțiilor de fizică-chimie cu profil pedagogic, dar poate fi folosit și de studenții altor facultăți, care au prevăzut în planul de învățămînt ca obiect de studiu chimia fizică. El poate servi totodată ca material bibliografic pentru profesorii de chimie din școala generală și învățămîntul liceal, în vederea pregătirii pentru examenul de definitivat și grad.

Ordinea de prezentare a diferitelor capitole corespunde cu cea din tratatele moderne de chimie fizică. Astfel în partea introductivă se definește obiectul și importanța chimiei fizice și legile chimiei clasice. Urmează structura materiei în care se tratează structura atomului și a moleculelor cît și metodele de investigație structurală. Capitolul de termodinamică chimică tratează termodinamica fenomenologică și sensul de evoluție al proceselor fizico-chimice. Electrochimia realizează legătura dintre chimie și capitolul de electricitate din fizică; fizico-chimia suprafețelor cercetează proprietățile substanțelor în stare fin divizată și în sfîrșit, cinetica chimică se ocupă cu desfășurarea în timp a proceselor chimice.

În tratarea materialului, calculele și demonstrațiile matematice nu sînt evitate, dar se restrîng la un minim necesar, nedevenind un scop în sine, punîndu-se un accent mai mare pe înțelegerea fenomenelor, avînd în vedere și scopul principal al acestui manual de a servi ca o introducere în chimia fizică.

Autorii își exprimă speranța că acest manual va aduce o contribuție modestă în completarea literaturii de specialitate din domeniul chimiei fizice și vor primi cu recunoștință orice fel de observații și sugestii critice în vederea unei ediții noi, îmbunătățite.

AUTORII

Scanned with OKEN Scanner

CUPRINS

		Pag.
	Prefață	4
1.	Introducere	13
1.1.	Obiectul și importanța chimiei fizice	13
1.2.	Bazele chimiei clasice	16
1.3.	Sistemul periodic al elementelor	20
	PARTEA I. *STRUCTURA MATERIEI*	
2.	*Structura atomului*	27
2.1.	Dovezi ale structurii complexe a atomilor	27
2.1.1.	Electronul și sarcina electrică elementară	28
2.1.2.	Descărcări electrice în gaze rarefiate	29
2.1.3.	Masa, viteza și raza electronului	30
2.1.4.	Modelul static al atomului	31
2.1.5.	Radioactivitatea	31
2.1.6.	Difuzia particulelor α prin foițe metalice	33
2.1.7.	Modelul planetar al atomului	34
2.2.	Structura nucleului atomic	34
2.2.1.	Izotopii	35
2.2.2.	Defectul de masă	37
2.3.	Despre natura luminii	38
2.3.1.	Spectrul de linii al hidrogenului	40
2.3.2.	Spectrele atomilor mai grei	42
2.3.3.	Excitarea atomilor prin bombardare cu electroni	44
2.3.4.	Spectrele de raze X ale elementelor	45
2.4.	Teoria cuantică a atomului	47
2.4.1.	Modelul atomic al lui Bohr	49
2.4.2.	Generalități asupra numerelor cuantice	54
2.4.3.	Explicarea spectrelor elementelor alcaline	58
2.4.4.	Explicarea spectrelor de raze X ale elementelor	59
2.5.	Elemente de mecanică cuantică	60
2.5.1.	Ecuația lui Schrödinger	61
2.5.2.	Principiul de excluziune și teoria sistemului periodic al elementelor	66
2.5.3.	Spinul electronic în lumina teoriei cuantice	72
3.	*Legătura chimică*	75
3.1.	Electronegativitatea elementelor	76
3.2.	Legătura ionică — energia de legătură	78
3.3.	Legătura covalentă	82
3.3.1.	Molecula de hidrogen în mecanica cuantică	83

Scanned with OKEN Scanner

3.3.2. Hibridizarea orbitalilor atomici 87
3.3.3. Legături σ și π 89
3.3.4. Metode mecanic-cuantice pentru molecule mai complicate 93
3.3.4.1. Metoda legăturii de valență (MLV) 93
3.3.4.2. Metoda orbitalilor moleculari (MOM) 97
3.3.5. Legătura coordinativă-combinațiile complexe 104
3.4. Legături intermoleculare 110
3.4.1. Punți de hidrogen 112
3.5. Legătura metalică 116

4. *Metode de determinare a structurii moleculelor* 120

4.1. Roentgenografia și structura cristalelor 120
4.1.1. Formele geometrice ale cristalelor 123
4.1.2. Tipuri de rețele cristaline 125
4.1.2.1. Rețelele atomice 125
4.1.2.2. Rețelele ionice 126
4.1.2.3. Rețelele moleculare 129
4.1.2.4. Rețele mixte (stratificate) 129
4.1.2.5. Rețele metalice 131
4.1.3. Izomorfism-poliformism 132
4.2. Electronografia și structura moleculelor 133
4.3. Polarizația și refracția moleculară 135
4.3.1. Polarizația de deplasare 135
4.3.1.1. Refracția molară 138
4.3.1.2. Refracția compușilor covalenți 139
4.3.1.3. Refracția ionică 140
4.3.2. Polarizația de orientare 141
4.4. Proprietățile magnetice ale moleculelor 145
4.4.1. Diamagnetismul 146
4.4.2. Paramagnetismul 149
4.4.3. Rezonanța electronică de spin 151
4.4.4. Rezonanța magnetică nucleară 152
4.5. Spectrele moleculare 154
4.5.1. Spectre de rotație pură 155
4.5.2. Spectre de vibrație-rotație 156
4.5.3. Spectrele electronice 160
4.5.4. Spectrul Raman 163
4.5.5. Legea de absorbție a luminii 164

PARTEA A II-A. *TERMODINAMICA CHIMICĂ*

5. *Principiile termodinamicii* 167

5.1. Noțiuni și mărimi fundamentale în termodinamică 167
5.1.1. Mărimi molare parțiale 170
5.2. Temperatura. Principiul zero al termodinamicii 172
5.2.1. Căldura — lucrul mecanic 174
5.3. Principiul I al termodinamicii 175
5.3.1. Capacități calorice 178
5.3.1.1. Capacități calorice ale gazelor 179
5.3.1.2. Capacități calorice ale lichidelor și solidelor 181

Scanned with OKEN Scanner

5.3.2. Enunțuri particulare ale principiului I 183
5.3.2.1. Transformarea izotermă 184
5.3.2.2. Transformarea izocoră 184
5.3.2.3. Transformarea izobară 185
5.3.2.4. Transformarea adiabată 185
5.3.3. Determinarea energiei interne și entalpiei din date termice 186
5.3.4. Lichefierea gazelor reale 188
5.3.4.1. Ecuația lui van der Waals 188
5.3.4.2. Teorema stărilor corespondente 190
5.3.4.3. Efectul Joule-Thomson 192
5.3.5. Termochimia 194
5.3.5.1. Determinarea experimentală a căldurilor de reacție 195
5.3.5.2. Legile termochimiei 198
5.3.5.3. Călduri de atomizare și energii de legătură 204
5.4. Principiul II al termodinamicii 205
5.4.1. Entropia 208
5.4.1.1. Entropia gazului ideal 210
5.4.1.2. Semnificația statistică a entropiei 211
5.4.2. Potențiale termodinamice 212
5.4.2.1. Variația potențialelor termodinamice cu parametrii de stare 213
5.4.2.2. Afinitatea proceselor și ecuațiile lui Gibbs-Helmholtz 215
5.4.2.3. Potențialul chimic 216
5.5. Principiul III al termodinamicii 218
5.5.1. Calculul entropiilor absolute 220
5.5.2. Interpretarea statistică a principiului III 221
5.5.3. Obținerea unor temperaturi foarte joase 222

6. *Echilibrul fizic* 223

6.1. Deplasarea echilibrului cu parametri de stare 223
6.1.1. Ecuația lui Clausius-Clapeyron 224
6.1.1.1. Echilibrul de vaporizare și sublimare 224
6.1.1.2. Echilibrul de topire — diagrame de stare fizică 227
6.1.1.3. Echilibre polimorfe 228
6.2. Legea fazelor 230
6.3. Echilibre în soluții 231
6.3.1. Căldura de dizolvare 231
6.3.2. Moduri de exprimare a compoziției soluțiilor 233
6.3.3. Echilibre în soluții diluate 235
6.3.3.1. Echilibrul de dizolvare 235
6.3.3.2. Legea lui Henry 237
6.3.3.3. Legea lui Raoult — scăderea tensiunii de vapori 238
6.3.3.4. Ridicarea punctului de fierbere — ebulioscopia 239
6.3.3.5. Coborîrea punctului de solidificare — crioscopia 242
6.3.3.6. Presiunea osmotică 244
6.3.3.7. Determinarea masei moleculare cu ajutorul mărimilor coligative 247
6.3.3.8. Legea de repartiție a lui Nernst 247
6.3.4. Echilibre în amestecuri binare (soluții reale) 250
6.3.4.1. Echilibrul lichid-vapori la lichide miscibile în orice proporție 250
6.3.4.2. Amestecuri azeotrope 254
6.3.4.3. Echilibrul lichid-vapori în amestecuri de lichide parțial miscibile 255

Scanned with OKEN Scanner

6.3.4.4. Echilibrul lichid-vapori în amestecuri de lichide nemiscibile 256
6.3.4.5. Echilibrul dintre două lichide parțial miscibile 257
6.3.4.6. Echilibrul dintre faza lichidă și solidă în amestecuri miscibile în orice proporție 258
6.3.4.7. Sisteme cu componenți parțial miscibili în faza solidă 260
6.3.4.8. Sisteme cu componenți nemiscibili în fază solidă 260
6.3.4.9. Formarea de combinații chimice 261
6.3.5. Amestecuri ternare 261
6.3.6. Analiza termică 262
6.3.6.1. Analiza termodiferențială 263
6.3.6.2. Analiza termogravimetrică 264

7. *Echilibrul chimic* 265

7.1. Considerații generale 265
7.2. Legea acțiunii maselor și diferite moduri de exprimare a constantei de echilibru 266
7.3. Determinarea experimentală a echilibrului chimic 269
7.4. Echilibrul chimic în sisteme omogene 270
7.4.1. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase 270
7.4.1.1. Combinarea echilibrelor în sisteme gazoase omogene 273
7.4.2. Echilibre în sisteme omogene lichide 274
7.5. Deplasarea echilibrului cu temperatura, presiunea și alți factori 276
7.5.1. Influența temperaturii asupra echilibrului chimic 276
7.5.2. Influența presiunii asupra echilibrului chimic 278
7.5.3. Influența gazului inert asupra echilibrului chimic 278
7.6. Echilibrul chimic eterogen 279

PARTEA a III-a. *ELECTROCHIMIA*

8. *Echilibre ionice* 285

8.1. Noțiuni introductive 285
8.2. Disocierea electrolitică 286
8.2.1. Rolul dizolvantului 287
8.2.2. Energetica disocierii electrolitice 288
8.2.3. Constanta de disociere — Legea de diluție 290
8.3. Disocierea ionică a apei 291
8.3.1. Noțiunea de *p*H 293
8.4. Acizi — baze — amfoliți 295
8.4.1. Produs ionic și de solubilitate 300
8.4.2. Hidroliza sărurilor 301
8.4.3. Soluțiile tampon 304
8.4.4. Indicatorii de pH 305
8.4.5. Titrarea acido-bazică 306
8.5. Teoria electroliților tari 308
8.5.1. Calculul factorului de activitate mediu 312
8.5.2. Influența forței ionice asupra unor echilibre 313

9. *Conductibilitatea soluțiilor de electroliți* 315

9.1. Viteza de migrare a ionilor 315
9.2. Numere de transport 317

Scanned with OKEN Scanner

9.3. Conductometria soluțiilor de electroliți 320
9.3.1. Conductibilitatea echivalentă 322
9.3.2. Legea migrării independente 324
9.3.2.1. Determinarea mobilității ionilor 325
9.3.3. Variația conductibilității cu concentrația 326
9.3.4. Conductibilitatea electroliților tari 327
9.3.5. Factorii care influențează conductibilitatea 328
9.3.6. Aplicațiile conductometriei 329
9.3.6.1. Titrarea conductometrică 329
9.3.6.2. Determinarea solubilității sărurilor pe cale conductometrică 330
9.3.6.3. Determinarea gradului și constantei de disociere 331

10. Procese de electrod 332

10.1. Pile galvanice sau elemente galvanice 332
10.1.1. Forța electromotoare a pilelor 333
10.1.2. Măsurarea forței electromotoare 335
10.1.3. Variația forței electromotoare cu temperatura 337
10.1.4. Potențiale de electrod 338
10.1.5. Tipuri de electrozi reversibili 340
10.1.5.1. Electrozi de tipul I 340
10.1.5.2. Electrozi de tipul II 341
10.1.5.3. Electrozi de tipul III sau redox 343
10.1.5.4. Electrozi de membrană 344
10.1.6. Determinarea potențialului standard 345
10.2 Pile de concentrație 347
10.2.1. Pile de gaz 348
10.2.2. Pile de amalgam 349
10.2.3. Pile combinate 349
10.3. Aplicațiile potențiometriei 350
10.3.1. Determinarea constantelor de echilibru din potențialele standard 350
10.3.2. Măsurarea electrometrică a *p*H-ului 351
10.3.3. Determinarea factorului de activitate 351
10.3.4. Titrarea potențiometrică 352
10.3.5. Determinarea solubilității sărurilor pe cale potențiometrică 353
10.4. Polarizarea galvanică (electrochimică) 354
10.4.1. Polarografia 357
10.4.2. Supratensiunea 358
10.4.3. Pasivarea 360
10.4.4. Surse electrochimice de curent 361
10.5. Aplicațiile electrolizei 364
10.5.1. Coulometria 365
10.5.2. Hidroelectrometalurgia 366
10.5.3. Galvanotehnica 3 6
10.5.4. Electroliza sărurilor topite 367
10.5.5. Tehnologii electrochimice 367
10.6. Coroziunea și protecția anticorosivă 368
10.6.1. Coroziunea chimică 369
10.6.2. Coroziunea electrochimică 370
10.6.2.1. Coroziunea subterană 371
10.6.3. Protecția contra coroziunii 372

Scanned with OKEN Scanner

10.6.3.1. Protecţia prin schimbarea compoziţiei şi structurii metalului 372
10.6.3.2. Protecţia prin acoperirea suprafeţei cu straturi izolante 372
10.6.3.3. Protecţia prin tratarea mediului coroziv 373
10.6.3.4. Protecţia electrochimică 373

PARTEA a IV-a. *FENOMENE SUPERFICIALE ŞI CINETICA CHIMICĂ*

11. *Fenomene interfazice* 375
11.1. Noţiuni introductive 375
11.2. Tensiunea superficială a lichidelor 376
11.3. Umectarea 377
11.4. Fenomene capilare 377
11.5. Adsorbţia 378
11.5.1. Adsorbţia pe suprafeţe lichide 378
11.5.2. Adsorbţia gazelor pe suprafeţe solide 380
11.5.3. Adsorbţia din soluţii pe suprafeţe solide 381
11.5.3.1. Adsorbţia neelectroliţilor 382
11.5.3.2. Adsorbţia ionilor din soluţii de electroliţi 383
11.5.3.3. Cromatografia 383
12. *Cinetica chimică* 386
12.1. Obiectul cineticii chimice 386
12.1.1. Viteza de reacţie 386
12.1.2. Molecularitate şi ordin de reacţie 388
12.1.3. Clasificarea reacţiilor chimice din punct de vedere cinetic 389
12.2. Cinetica formală a reacţiilor simple 390
12.2.1. Reacţii de ordinul I 390
12.2.2. Reacţii de ordinul II 392
12.2.3. Reacţii de ordinul III şi superior 396
12.2.4. Determinarea ordinului de reacţie şi a constantei de viteză 397
12.3. Cinetica formală a reacţiilor complexe 400
12.3.1. Reacţii opuse sau de echilibru 400
12.3.2. Reacţii paralele 401
12.3.2.1. Reacţii paralele gemene 401
12.3.2.2. Reacţii paralele concurente 402
12.3.3. Reacţii succesive 403
12.3.4. Reacţii cu preechilibru 406
12.3.5. Aproximarea stării staţionare 407
12.4. Dependenţa constantei de viteză de diferiţi factori fizici 408
12.4.1. Influenţa temperaturii asupra vitezei de reacţie 409
12.4.2. Teoria activării prin ciocnire 411
12.4.3. Teoria vitezelor absolute de reacţie (complex activat) 412
12.4.4. Influenţa mediului de reacţie şi.a factorilor fizici 415
12.4.4.1. Influenţa presiunii 416
12.4.4.2. Influenţa mediului de reacţie 417
12.5. Metode experimentale de cercetare a cineticii reacţiilor 418
12.5.1. Declanşarea reacţiei 418
12.5.2. Determinarea concentraţiei şi a timpului 420
12.6. Mecanisme de reacţie 421

Scanned with OKEN Scanner

12.6.1. Mecanismul reacţiilor în care se rup legături covalente 421
12.6.2. Mecanismul reacţiilor redox 423
12.7. Reacţii în lanţ 424
12.7.1. Reacţii în lanţ simplu 425
12.7.2. Reacţii de polimerizare 427
12.7.3. Reacţii cu lanţuri ramificate (arderi şi explozii) 429
12.8. Cinetica reacţiilor eterogene 432
12.8.1. Reacţii eterogene în care difuziunea este etapa lentă 432
12.8.2. Cinetica evaporării în vid 434
12.8.3. Reacţii eterogene solid — gaz (oxidarea metalelor) 434
12.8.4. Reacţii eterogene în care se formează faze noi 436
12.9. Cataliza 438
12.9.1. Cataliza omogenă 438
12.9.1.1. Cataliza prin acizi şi baze 441
12.9.1.2. Cataliza enzimatică 441
12.9.1.3. Reacţii autocatalitice 442
12.9.1.4. Reacţii induse 443
12.9.2. Cataliza eterogenă 444
12.9.2.1. Obţinerea catalizatorilor 446
12.9.2.2. Cinetica formală a reacţiilor catalitice eterogene 446
12.9.2.3. Teorii ale catalizei eterogene 448
12.10. Reacţii fotochimice 450
12.10.1. Sensibilizare fotochimică 452
12.10.2. Exemple de reacţii fotochimice 452
12.10.3. Fenomene de chemiluminiscenţă 453
Bibliografie 455

Scanned with OKEN Scanner

1

INTRODUCERE

1.1. Obiectul şi importanţa chimiei fizice

Istoric vorbind, chimia fizică apare odată cu introducerea primelor măsurători cantitative în domeniul chimiei. Printre precursorii ei se numără Boyle (sec. XVII) apoi Lavoisier şi Lomonosov, care a folosit cel dintîi denumirea de chimie fizică. Efectiv această disciplină se dezvoltă însă în a doua jumătate a sec. XIX-lea prin lucrările lui Mendeleev, van t'Hoff, Arrhenius, W. Ostwald şi Nernst.

La noi în ţară primele cursuri şi cercetări de chimie fizică au fost iniţiate de Petre Bogdan la Universitatea din Iaşi, care a înfiinţat primul curs de Chimie fizică şi a editat primele manuale în limba română între anii 1921—1929. Între anii 1920—1940 chimia fizică a fost dezvoltată şi la Universitatea din Cluj, sub conducerea lui Dan Rădulescu. La Universitatea din Bucureşti primul curs de Chimie fizică a fost ţinut de Eugen Angelescu începînd cu 1929.

O puternică dezvoltare a luat chimia fizică în patria noastră în ultimii 30 de ani, cînd s-au constituit puternice şcoli de chimie fizică, la Bucureşti sub conducerea acad. Ilie G. Murgulescu şi la Cluj sub conducerea lui I. Cădariu. După 1948, chimia fizică a fost introdusă ca obiect de studiu obligatoriu în toate facultăţile de chimie din universităţi şi facultăţile de tehnologie chimică, din institute politehnice.

Chimia fizică are un nume format prin asocierea numelor a două ştiinţe de-sine-stătătoare: chimia şi fizica, aşa că determinarea obiectului chimiei fizice se reduce la stabilirea raportului dintre această disciplină de graniţă şi cele două ştiinţe primare, chimia şi fizica.

Trebuie observat că de fapt în denumirea de chimie fizică, cuvîntul fizică, este în realitate adjectiv pe lîngă chimie, fapt care reiese şi mai bine în evidenţă în denumirea de origine în limba germană: „physikalische Chemie". Dealtfel şi la noi în ţară la început s-a utilizat denumirea de chimie fizicală.

Din aceste referiri la titlul disciplinei rezultă că chimia fizică are acelaşi obiect ca şi celelalte ramuri ale chimiei (anorganică, organică, analitică, tehnologică etc.), diferă însă modul de abordare.

Prima definiţie a chimiei fizice a fost formulată cu o uimitoare clarviziune încă de Lomonosov (sec. XVIII): „Chimia fizică este o ştiinţă, care explică pe baza principiilor şi experienţelor fizice, cauza a tot ce se produce în corpuri complexe prin operaţiunile chimice".

În linii mari această definiţie este şi astăzi valabilă.

Jellinek defineşte în prima jumătate a secolului XX (1929) chimia fizică ca acea ştiinţă, care caută să explice fenomenele chimice mai complicate prin fenomene fizice mai simple spunînd textual: „Chimia fizică încearcă să aplice metodele experimentale şi teoretice ale fizicii la fenomenele chimice."

Scanned with OKEN Scanner

Concepţii asemănătoare, mai mult sau mai puţin clare, se întîlnesc în mai toate manualele de chimie fizică.

Dacă chimia fizică recurge pe larg la metodele şi rezultatele teoretice şi experimentale ale fizicii pentru rezolvarea problemelor de chimie, aceasta nu înseamnă că ramurile descriptive ale chimiei (anorganică şi organică) nu aplică la rîndul lor metode şi rezultate din fizică, încît astăzi de multe ori este dificil de stabilit, dacă o anumită cercetare se încadrează în chimia descriptivă, respectiv preparativă sau în chimia fizică.

Aceasta reprezintă cea mai grăitoare dovadă despre utilitatea chimiei fizice pentru celelalte ramuri ale chimiei pentru studiul şi cercetarea fenomenelor chimice în general.

Dar această situaţie dovedeşte totodată că definiţiile clasice date chimiei fizice nu redau cu suficientă fidelitate obiectul acestei discipline, deoarece aplicarea metodelor şi rezultatelor experimentale şi teoretice din fizică, la studiul fenomenelor chimice nu decurge dintr-o simplă îmbinare a cunoştinţelor de fizică şi chimie. În realitate este vorba de un proces complex de selecţionare şi prelucrare a cunoştinţelor şi principiilor din fizică, de adaptarea lor într-un sistem în conformitate cu cerinţele chimiei.

Drept exemplu s-ar putea cita teoria termodinamică a echilibrului chimic. Pornind de la principiile termodinamicii, s-a elaborat un sistem cuprinzător adaptat condiţiilor concrete în care au loc procesele chimice, a fost creată chiar o ştiinţă nouă: termodinamica chimică — cu un conţinut unitar propriu. Datorită caracterului foarte general şi abstract al principiilor termodinamice, a fost necesar un efort creator echivalent cu noi descoperiri ştiinţifice, la care şi-au adus contribuţia van't Hoff, Gibbs, Helmholtz, Nernst, Lewis şi alţii.

În unele cazuri s-a întîmplat chiar că rezolvarea unor probleme dificile din chimia fizică a stimulat cercetări, care au dus la completarea unor importante domenii din fizică cu adevăruri noi.

În concluzie se poate deci spune: *chimia fizică are ca obiect aplicarea cunoştinţelor şi metodelor experimentale şi teoretice din fizică la studiul şi cercetarea fenomenelor şi substanţelor chimice*, în care scop selecţionează, prelucrează şi completează datele din fizică şi le încorporează într-un sistem ştiinţific propriu, adaptat cerinţelor chimiei.

Pentru formaţia teoretică a chimistului, chimia fizică are astăzi o importanţă capitală. Pe cînd chimia clasică urmărea mai ales cunoaşterea fenomenelor chimice, chimia fizică pune accentul pe înţelegerea şi interpretarea lor şi pe prevederea altor fenomene noi. Chimia fizică are menirea să dea o viziune de ansamblu pentru toate domeniile chimiei.

Prin forţa lucrurilor chimia fizică recurge la calcul matematic mai des decît alte ramuri ale chimiei, ceea ce constituie dealtfel o calitate, întrucît limbajul matematic aduce vigoare şi precizie. O lege naturală este exprimată mult mai concis şi clar printr-o formulă matematică decît printr-o pagină întreagă de explicaţii întortocheate. Totuşi ţinînd cont de scopul acestui manual introductiv în chimia fizică, aparatul matematic utilizat nu va fi prea complicat pentru a fi accesibil începătorilor. Totodată nu trebuie scăpat din vedere că formulele şi demonstraţiile matematice nu constituie un scop în sine ci doar un mijloc, care ajută la înţelegerea şi interpretarea faptelor şi fenomenelor chimice.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a trata sistematic chimia fizică, este desigur necesară o subdiviziune şi o succesiune cît mai raţională. Există multe criterii după care s-ar putea alcătui această succesiune, fără ca vreunul să se fi impus în mod definitiv. Pentru începători pare să fie mai recomandabil să se expună pe rînd diferitele aspecte ale fenomenului.

În conformitate cu acest punct de vedere, în faţa chimiei fizice stau următoarele trei probleme mari:

— ce legătură există între structura şi proprietăţile substanţelor chimice?

— în ce sens se desfăşoară reacţiile chimice şi care vor fi condiţiile de echilibru?

— cît de repede se desfăşoară reacţiile chimice? şi după ce mecanism?

După răspunsurile care se dau acestor probleme rezultă trei subdiviziuni mari ale chimiei fizice:

I. *Structura atomilor şi moleculelor*; în care se studiază structura intimă a atomilor, apoi modul cum atomii se unesc în molecule sau în agregate mai mari.

II. *Termodinamica chimică*, care se ocupă cu sisteme macroscopice în echilibru şi cu problema afinităţii chimice, ca forţă motoare a reacţiilor chimice într-un anumit sens.

III. *Dinamica chimică* care tratează desfăşurarea proceselor chimice în timp şi este cunoscută şi sub denumirea de *cinetică chimică*.

Electrochimia şi *chimia suprafeţelor* tratează aspecte particulare ale proceselor chimice, atît din punct de vedere termodinamic şi cinetic, cît şi structural.

Cele trei aspecte: structural, energetic şi evolutiv, nu se pot considera rupte şi izolate unele de altele, ele se examinează succesiv doar din motive didactice şi metodice, neputîndu-se expune deodată. În fenomenele naturale ele survin însă simultan.

În ceea ce priveşte metodele de abordare teoretice, ele se pot grupa în trei categorii mari împrumutate din fizică.

— *Metoda cuantică*, care se bazează pe ipoteza că transformările energetice la nivelul microparticulelor au un caracter discontinuu producîndu-se numai în urma intervenţiei unor cuante de energie. Metoda a fost elaborată la sfîrşitul secolului al XIX-lea din necesitatea de a explica particularităţile radiaţiei corpului negru. Ulterior s-a văzut că dă rezultate bune şi la studiul căldurilor specifice la temperaturi joase şi la explicarea spectrelor optice. Dezvoltarea ei a dus la mecanica cuantică şi la statistică cuantică.

— *Metoda termodinamică* este lipsită de orice fel de ipoteze asupra structurii unei particule sau a unui sistem. Ea se bazează pe cele două principii fundamentale ale termodinamicii, care reprezintă o generalizare a experienţei umane. Ea îşi găseşte aplicaţii în termochimie, studiul echilibrelor chimice, în electrochimie, în studiul soluţiilor etc.

— *Metoda statistică* se bazează pe aplicarea legilor teoriei probabilităţilor, la sisteme formate dintr-un număr mare de particule, şi stabileşte relaţii între diferitele proprietăţi ale sistemului, în funcţie de condiţiile de existenţă ale sistemului. Ea a apărut în a doua jumătate a secolului al XIX-lea.

Fiecare metodă în parte prezintă avantaje şi dezavantaje, din care cauză se folosesc combinat în studiul fenomenelor fizico-chimice.

Scanned with OKEN Scanner

Legea conservării materiei. Această lege a fost formulată în secolul al XVIII-lea de către Lomonosov şi Lavoisier, sub forma legii conservării masei astfel: *masa corpurilor care intră într-o reacţie chimică este egală cu masa corpurilor care rezultă în urma reacţiei.* Lomonosov a enunţat în 1778 şi o altă lege şi anume cea a conservării energiei, redescoperită cu aproape 100 de ani mai tîrziu (1842—1843) de către B. Hess, R. Meyer şi Joule, care se enunţă astfel: „energia nu poate fi creată din nimic, nici distrusă, ci doar transformată dintr-o formă în alta".

Cu ajutorul teoriei relativităţii restrînse a lui Einstein, fizica modernă a demonstrat că între cele două legi există o legătură strînsă datorită corelaţiei dintre masă şi energie, exprimată de relaţia:

$$E = mc^2 \qquad (1-1)$$

în care:

$c = 3 \cdot 10^8$ m/s (viteza luminii)

Dacă creşte viteza (energia) unui corp, îi creşte şi masa după relaţia lui Lorentz:

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1-\frac{v^2}{c^2}}} \qquad (1-2)$$

în care: m_0 este masa de repaus a corpului: v — viteza cu care se mişcă corpul.

Deoarece reacţiile chimice sînt în general însoţite şi de efecte energetice (reacţii exoterme şi endoterme) variaţiile de energie ar trebui să se traducă şi printr-o variaţie de masă:

$$\Delta E = \Delta m c^2 \qquad (1-3)$$

Aceste verificări au fost efectuate de către Landolt şi Eötvös la începutul secolului al XX-lea (1908—1909), care au arătat că energiile puse în joc, în reacţiile chimice nu depăşesc ordinul de mărime al cîtorva sute de kcal $\simeq$ 1000 Kj/mol, ceea ce corespunde unei variaţii de masă $\Delta m = 10^{-11}$ kg $= 10^{-8}$ g, aflată sub limita de apreciere cu ajutorul balanţelor celor mai sensibile.

Este deci justificată utilizarea independentă în chimie a celor două legi: a conservării masei şi a conservării energiei.

În cazul reacţiilor nucleare, cînd energiile puse în joc sînt cu 5—6 ordine de mărime mai mari, variaţiile de masă devin sesizabile cu orice fel de balanţă, cît de cît sensibilă şi trebuie aplicată legea conservării materiei în forma ei generală:

$$m_2 = m_1 + \Delta m = m_1 + \frac{\Delta E}{c^2} \qquad (1-4)$$

Legea proporţiilor definite a fost stabilită de Proust (1799), în urma unei polemici îndelungate cu Berthollet (care susţinea compoziţia variabilă a substanţelor) sub forma: pentru a forma unul şi acelaşi compus chimic, elementele care-l compun se combină întotdeauna în acelaşi raport ponderal.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel 1 g hidrogen reacţionează cu 8 g oxigen; 1 g magneziu cu 0,658 g oxigen, 3 g hidrogen cu 14 g azot etc.

Legea proporţiilor multiple a fost dedusă experimental de Dalton (1803) şi enunţată în felul următor: Cînd aceeaşi cantitate, în grame, dintr-un element, se combină cu cantităţi diferite, dintr-un al doilea element, rezultînd combinaţii diferite, între diferitele cantităţi din al doilea element există rapoarte de numere întregi şi mici.

Un exemplu ilustrativ ne oferă seria de oxizi ai azotului. Aceeaşi cantitate de azot (28 g), se combină cu diferite cantităţi de oxigen:

N_2O	N_2O_2(2 NO)	N_2O_3	N_2O_4	N_2O_5
28 : 16	28 : 32	28 : 48	28 : 64	28 : 80

Rapoartele dintre diferitele cantităţi de oxigen care reacţionează cu aceeaşi cantitate de azot (28 g) sînt succesiv egale cu 1:2:3:4:5, fiind reprezentabile prin numerele întregi de la începutul şirului numeric.

Legea proporţiilor reciproce a fost stabilită de către Richter (1792—1794), pornind de la determinări experimentale, putîndu-se enunţa astfel: dacă mai multe elemente se combină cu un al treilea în anumite proporţii, ele se combină între ele în aceleaşi proporţii sau în multiplii acestor proporţii.

Spre exemplu, elementele care dau cu magneziu compuşii:

MgH_2 $MgCl_2$ MgO MgS

se combină între ele în aceleaşi proporţii (HCl, H_2O, H_2S, SCl_2) sau în multiplii acestor proporţii: (SCl_4, SO_2, SO_3).

Aceste observaţii ale lui Richter au stat la baza definirii echivalentului chimic, cantitatea în grame dintr-un element, care se combină cu 1 g hidrogen sau 8 g oxigen.

Teoria atomică a lui Dalton. Pentru a putea explica legile proporţiilor definite şi multiple, Dalton (1808) a reintrodus în chimie noţiunea de atom, drept particula cea mai mică şi indivizibilă a unui element chimic, arătînd că atomii unui element anumit sînt identici între ei şi se deosebesc de atomii altor elemente.

O combinaţie chimică rezultă, după Dalton, prin unirea de atomi diferiţi, cu formarea unei particule compuse mai mari. Aceste particule (denumite mai tîrziu molecule) ar fi indivizibile prin metode fizice, însă divizibile prin metode chimice. La o reacţie dintre două elemente participă numai atomi întregi nu şi fracţiuni de atom. Discontinuitatea rapoartelor de combinare dintre elemente, reflectă tocmai indivizibilitatea atomilor.

Legea volumelor a lui Gay Lussac. Un nou imbold pentru dezvoltarea teoriei atomice l-au constituit lucrările lui Gay-Lussac care a studiat reacţiile substanţelor chimice în stare gazoasă, cercetînd legătura dintre volumele gazelor intrate în reacţie şi a celor rezultate în urma reacţiei. Astfel un volum de hidrogen reacţionează cu un volum de clor pentru a da două volume de acid clorhidric, respectiv două volume de hidrogen reacţionează cu un volum de oxigen cînd rezultă două volume de apă. Aceste constatări se pot restrînge în următoarea schemă:

1 vol. clor + 1 vol. hidrogen = 2 vol. acid clorhidric
1 vol. oxigen + 2 vol. hidrogen = 2 vol. apă

Scanned with OKEN Scanner

Aceste regularităţi au fost exprimate de Gay-Lussac sub forma următoarei legi: cînd două gaze se combină, există între volumele de gaz care intră în reacţie şi cele care rezultă din reacţie rapoarte de numere întregi şi mici.

Încercările de a explica legea volumelor cu ajutorul teoriei atomice au eşuat la început, deoarece noţiunea de atom nu se mai putea extinde la substanţele compuse.

Legea lui Avogadro, Meritul de a fi clarificat problemele îi revine chimistului italian Avogadro, care în 1811 a emis ipoteza, că la substanţele pure ultimul termen al diviziunii mecanice nu este atomul, ci o particulă mai mare, numită de el moleculă şi că în afară de cîteva elemente cu molecula formată dintr-un singur atom (monoatomică) majoritatea substanţelor au molecula formată din mai mulţi atomi, iar gazele elementare au molecule biatomice.

Folosind noţiunea de moleculă, reacţiile discutate în aliniatul precedent se pot scrie:

$$n\ Cl_2 + n\ H_2 = 2n\ HCl; \qquad n\ O_2 + 2\ n\ H_2 = 2n\ H_2O;$$

Drept consecinţă logică Avogadro a formulat legea care-i poartă numele: „Volume egale de gaze diferite, aflate în aceleaşi condiţii de presiune şi temperatură, conţin acelaşi număr de molecule".

Ipoteza lui Avogadro a fost primită la început cu foarte multă neîncredere de către chimişti şi de abia în 1859, după aproape 50 de ani, în urma lucrărilor lui Cannizzaro, care a delimitat precis „atomul" de „moleculă", ea a fost unanim acceptată.

Mase atomice şi molare —. Masele absolute ale atomilor fiind extraordinar de mici şi inaccesibile determinărilor directe, Dalton a căutat să determine masele relative ale atomilor, în raport cu masa unui atom ales ca etalon. El a ales la început drept etalon atomul de hidrogen, definind masa atomică şi relativă a unui element, drept un număr (fără dimensiuni), care arată de cîte ori este mai mare masa atomului unui element oarecare, decît masa atomului de hidrogen.

Scara de hidrogen avea însă două inconveniente: pe de o parte majoritatea elementelor nedînd combinaţii directe cu hidrogenul, nu era posibilă o comparaţie directă, iar pe de altă parte, la determinări mai exacte masele atomice ale celorlalte elemente nu mai aveau numere întregi. De aceea la propunerea lui Stas, în deceniul al patrulea al secolului al XIX-lea, s-a adoptat ca etalon 1/16 din masa atomului de oxigen (cînd masa atomică a hidrogenului devenea 1,008).

După descoperirea izotopilor a apărut însă o complicaţie prin faptul că oxigenul natural conţine pe lîngă izotopul $^{16}_{8}O$ şi mici cantităţi din izotopii mai grei, $^{17}_{8}O$ şi $^{18}_{8}O$. În urma acestor descoperiri fizicienii au adoptat o altă scară de mase atomice, bazată pe izotopul $^{16}_{8}O$ al oxigenului.

Aceste două scări, cea chimică şi cea fizică s-au menţinut peste 40 de ani, deşi existenţa lor paralelă a adus cu sine o serie de inconveniente.

În 1961, Uniunea internaţională de chimie pură şi aplicată (*IUPAC*) împreună cu Uniunea de fizică au căzut de acord asupra adoptării unui etalon comun şi anume 1/12 din masa izotopului $^{12}_{6}C$ al carbonului, denumit: unitate de carbon (*UAM*).

Masa atomică a unui element va fi deci un număr care arată de cîte ori este mai mare masa unui atom decît unitatea de carbon. Tot așa se definește masa molară a unei substanțe, ca numărul ce exprimă de cîte ori este mai mare masa moleculei respective decît unitatea de carbon.

Deoarece în chimie se operează cu cantități concrete din diversele substanțe, s-au introdus noțiunile de atom gram și mol prin care se înțelege cantitatea în grame numeric egală cu masa atomică, respectiv masa molară.

Echivalentul unui element sau al unei combinații se definește ca raportul între masa atomică, respectiv molară și valență.

Trebuie atrasă atenția în legătură cu aceste definiții, asupra folosirii corecte a noțiunilor de masă și greutate: masa fiind o măsură a inerției materiei, poate fi utilizată ca măsură a cantității de materie, pe cînd greutatea este o forță (produsul dintre masă și accelerația gravitațională).

Cu toate că în cazul mărimilor relative (masă atomică, masă molară, respectiv greutate atomică și greutate moleculară), ar părea că utilizarea tradițională a termenului de greutate în loc de masă, nu ar aduce prejudicii, fiind vorba de numere fără dimensiuni, ea este totuși greșită din punct de vedere formal și pedagogic.

Cea mai importantă consecință a legii lui Avogadro o reprezintă faptul, că permite determinarea experimentală a masei molare a oricărei substanțe în stare gazoasă.

Dacă se notează cu m_1 și m_2 masele în grame ale celor două volume identice de gaze diferite, cu N numărul de molecule și cu M_1 și M_2 masa unei singure molecule, rezultă:

$$m_1 = NM_1 \qquad \text{și} \qquad m_2 = NM_2 \tag{1—5}$$

făcînd raportul maselor se obține raportul maselor molare:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_1}{M_2} \tag{1—6}$$

Cunoscînd faptul că $m = \rho \cdot v$ (unde ρ este fie densitatea absolută a gazelor, fie cea relativă în raport cu aerul) raportul maselor din expresia (1—6), poate fi înlocuit cu raportul densităților:

$$\frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} \tag{1—7}$$

Dacă se cunoaște masa molară a gazului (1) fie acesta aerul: M_1 (mediu) = 28,9 și se măsoară densitatea gazului (2) în raport cu aerul ($\rho_1 = 1$), se obține:

$$M_2 = 28{,}9 \cdot \rho_2 \tag{1—8}$$

Densitatea absolută a oxigenului fiind în condiții normale (0°C, $P = 1$ atm): $\rho_{ox} = 1{,}4289$ kg/m³, rezultă, înlocuind în (1—7):

$$M_x = \frac{M_{ox}}{\rho_{ox}} \rho_x = \frac{32}{1{,}4289} \rho_x = 22{,}394 \rho_x \tag{1—9}$$

în care: ρ_x este densitatea absolută a gazului de studiat (în condiții normale).

Relațiile (1—8) și (1—9) permit calcularea maselor molare ale substanțelor gazoase sau aduse în stare de vapori, din densități.

Este de remarcat, că pe cînd relaţia (1—8) este independentă de temperatură şi presiune, la aplicarea relaţiei (1—9) trebuie aduse corecţii dacă condiţiile experimentale nu sînt cele normale.

Determinarea maselor molare şi atomice a adus o contribuţie importantă la consolidarea teoriei corpusculare a materiei.

Numărul atomilor sau moleculelor dintr-un atom gram, respectiv molgram, se notează cu $\mathcal{N}$, se numeşte numărul lui Avogadro şi constituie o constantă universală.

El a fost determinat prin diferite metode, independente unele de altele (din teoria cinetică a gazelor, din viteza de sedimentare, din legile radiaţiei corpului negru, din legile electrolizei etc.), găsindu-se în toate cazurile valori perfect concordante. Valoarea actual admisă este de: $\mathcal{N} = 6{,}022 \cdot 10^{23}/\text{mol}$.

Volumul ocupat de un mol gram se numeşte volum molar şi se află împărţind masa molară prin densitate. În stare gazoasă volumul molar este acelaşi pentru toate gazele, fiind egal cu 22,4 l = 0,0224 m^3 (în condiţii normale). În stare lichidă şi solidă volumul molar diferă de la substanţă la substanţă.

Cunoscînd numărul atomilor dintr-un mol şi masa atomică sau molară, se poate calcula masa absolută a atomilor şi moleculelor, Astfel pentru molecula de hidrogen şi pentru atomul de hidrogen se găsesc valorile: $m_{H_2} = 3{,}34 \cdot 10^{-24}\,g = 3{,}34 \cdot 10^{-27}\,kg$, respectiv $1{,}67 \cdot 10^{-24}\,g = 1{,}67 \cdot 10^{-27}\,kg$, iar pentru apă lichidă $m_{H_2O} = 3 \cdot 10^{-23}\,g = 3 \cdot 10^{-26}\,kg$.

Considerînd molecula de apă aproximativ sferică, se poate calcula valoarea aproximativă a razei sale, ţinînd cont de relaţia dintre volum, masă şi densitate, găsindu-se $r = 1{,}96 \cdot 10^{-10}$ m.

Valenţa elementelor. Prin valenţa unui atom se înţelege capacitatea sa de combinare în raport cu atomul de hidrogen, considerat monovalent. Valenţa reprezintă deci un număr care arată cu cîţi atomi de hidrogen reacţionează, respectiv cîţi atomi de hidrogen substituie atomul unui anumit element. Valenţa se notează prin convenţie cu z. Între valenţa z şi masa atomică A (respectiv molară M) şi echivalentul chimic E există următoarea relaţie:

$$z = \frac{A}{E} \qquad (1-10)$$

Cînd valenţa unui element nu poate fi determinată direct prin combinarea lui cu hidrogenul, atunci aceasta se stabileşte în raport cu alt element cu valenţă cunoscută şi se recalculează faţă de hidrogen.

Experienţa a dovedit că o serie de elemente au valenţa variabilă în anumite limite, de exemplu manganul este bi, tri, tetra, hexa şi heptavalent.

1.3. Sistemul periodic al elementelor

Pe măsură ce numărul elementelor chimice a crescut şi au fost determinate masele lor atomice şi proprietăţile chimice, a apărut nevoia unei clasificări.

Primele încercări de clasificare a elementelor chimice aparţin lui J. Berzelius, care în 1808 împarte elementele cunoscute în două categorii: metale şi nemetale.

Scanned with OKEN Scanner

În 1817, Döbereiner pune în evidenţă existenţa unor grupe de cîte trei elemente (triade) cu proprietăţi chimice asemănătoare, constatînd că în fiecare triadă, masa atomică a elementului din mijloc reprezintă aproximativ media aritmetică a celorlalte două elemente, de exemplu:

Li	Ca	P	S	Cl
Na	Sr	As	Se	Br
K	Ba	Sb	Te	I

$$A_{Na}=\frac{A_{Li}+A_K}{2}=\frac{7+39}{2}=23 \quad \text{sau} \quad A_{Br}=\frac{A_{Cl}+A_I}{2}=\frac{35{,}5+126{,}9}{2}=8{,}1$$

În 1863, Chancourtois, aşezînd elementele în ordinea crescătoare a maselor atomice pe o spirală în jurul unui cilindru, constată că elementele plasate pe aceeaşi generatoare, aveau în general proprietăţi asemănătoare.

O altă încercare de clasificare se datoreşte englezului Newlands care în 1864, aranjînd elementele în ordinea maselor atomice, a observat că mereu după 7 elemente, revenea unul cu proprietăţi asemănătoare. El a numit regularitatea observată legea octavelor.

Tot în 1864 chimistul german L. Meyer a reunit elementele cunoscute în 6 grupe bine caracterizate, arătînd că la baza acestor regularităţi trebuie să existe o lege încă nedescoperită.

Această lege a fost descoperită de chimistul rus D. I. Mendeleev în 1869—1870, care a arătat pentru prima dată că proprietăţile fizice şi chimice ale elementelor sînt o funcţie periodică a masei lor atomice. Tot el a numit şirurile orizontale de elemente, perioade, iar pe cele verticale, grupe.

Pe vremea aceea nu erau cunoscute toate elementele chimice din natură, dar Mendeleev, fiind convins că a descoperit o lege a naturii, a fost primul care a lăsat locuri libere în sistemul său, pentru elementele nedescoperite încă, ba chiar mai mult, a prevăzut şi a calculat proprietăţile fizice şi chimice ale acestora din media aritmetică a maselor atomice şi din proprietăţile elementelor învecinate din sistem. Mendeleev a denumit aceste elemente *eka-elemente*. De ex. *eka-Bor*, *eka-Siliciu* etc.

Această ipoteză s-a confirmat în mod strălucit, în anii următori prin descoperirea galiului (*eka-aluminiu*) în 1875 de către Lecoq de Boisbaudran, a Scandiului (*eka-Bor*) în 1879 de către Nilson şi a Germaniului (*eka-siliciu*) în 1886 de către Winkler. În toate cazurile proprietăţile elementelor nou descoperite erau în bună concordanţă cu cele prezise de Mendeleev.

Mendeleev a făcut şi unele inversiuni, nerespectînd totdeauna ordinea creşterii maselor atomice. Astfel el a schimbat nichelul cu cobaltul şi telurul cu iodul, ghidîndu-se după proprietăţile lor chimice.

Sistematizarea elementelor, realizată de Mendeleev, ţinînd cont de legea periodicităţii, nu a fost infirmată de nici o descoperire ulterioară. Toate elementele descoperite după publicarea sistemului său şi-au găsit loc, inclusiv o întreagă grupă, cea a gazelor nobile sau rare precum şi toate elementele obţinute pe cale artificială, care nu există ca atare în natură.

Scanned with OKEN Scanner

Perioada	Grupa I a	Grupa I b	Grupa II a	Grupa II b	Grupa III a	Grupa III b	Grupa IV a	Grupa IV b	Grupa V a	Grupa V b	Grupa VI a	Grupa VI b	Grupa VII a	Grupa VII b	Grupa VIII			Grupa 0
1	1 H 1,008																	2 He 4,003
2	3 Li 6,939		4 Be 9;012		5 B 10,811		6 C 12,011		7 N 14,007		8 O 16,000		9 F 18,998					10 Ne 20,183
3	11 Na 22,989		12 Mg 24,312		13 Al 26,981		14 Si 28,09		15 P 30,974		16 S 32,064		17 Cl 35,453					18 Ar 39,948
4	19 K 39,102	29 Cu 63,54	20 Ca 40,08	30 Zn 65,37	21 Sc 44,956	31 Ga 69,72	22 Ti 47,90	32 Ge 72,59	23 V 50,942	33 As 74,922	24 Cr 51,996	34 Se 78,94	25 Mn 54,938	35 Br 79,909	26 Fe 55,847	27 Co 58,933	28 Ni 58,71	36 Kr 83,80
5	37 Rb 85,47	47 Ag 107,81	38 Sr 87,62	48 Cd 112,40	39 Y 88,906	49 In 114,82	40 Zr 91,22	50 Sn 118,69	41 Nb 92,906	51 Sb 121,72	42 Mo 95,94	52 Te 127,60	43 Tc [99]	53 J 126,904	44 Ru 101,07	45 Rh 102,90	46 Pd 106,40	54 Xe 131,30
6	55 Cs 132,91	79 Au 196,97	56 Ba 137,34	80 Hg 200,59	57 * La (57-71)	81 Tl 204,37	72 Hf 178,49	82 Pb 207,19	73 Ta 178,49	83 Bi 208,98	74 W 183,85	84 Po [210]	75 Re 186,23	85 At [210]	76 Os 190,20	77 Ir 192,20	78 Pt 195,09	86 Rn [222]
7	87 Fr [223]		88 Ra [226]		89 * Ac* (89-103)		104 Ku [260]											

Lantanide

57 * La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm [147]	62 Sm 150,35	63 Eu 151,96	64 Ga 157,25	65 Tb 158,924	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,934	70 Yb 173,04	71 Lu 174,97

Actinide

89 * Ac* [227]	90 Th 232,04	91 Pa [231]	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [254]	100 Fm [253]	101 Md [256]	102 No [254]	103 Lw [257]

Scanned with OKEN Scanner

Elementele grupelor principale şi secundare.

		ELEMENTELE GRUPELOR PRINCIPALE Electronul distinctiv în nivelul cel mai înalt							
		1	2	3	4	5	6	7	8
I	K	1 H 1	2 He 2						
II	L K	3 Li 1 2	4 Be 2 2	5 B 3 2	6 C 4 2	7 N 5 2	8 O 6 2	9 F 7 2	10 Ne 8 2
III	M L K	11 1 Na 8 2	12 2 Mg 8 2	13 3 Al 8 2	14 4 Si 8 2	15 5 P 8 2	16 6 S 8 2	17 7 Cl 8 2	18 8 Ar 8 2
IV	N M L K	19 1 8 K 8 2	20 2 8 Ca 8 2						
	N M L K			31 3 18 Ga 8 2	32 4 18 Ge 8 2	33 5 18 As 8 2	34 6 18 Se 8 2	35 7 18 Br 8 2	36 8 18 Kr 8 2
V	O N M L K	37 1 8 Rb 18 8 2	38 2 8 Sr 18 8 2						
	P O N M L K			49 3 18 In 18 8 2	50 4 18 Sn 18 8 2	51 5 18 Sb 18 8 2	52 6 18 Te 18 8 2	53 7 18 J 18 8 2	54 8 18 Xe 18 8 2
VI	P O N M L K	55 1 18 Cs 18 8 2	56 2 8 18 Ba 18 8 2						
	P O N M L K			81 3 18 32 Tl 18 8 2	82 4 18 32 Pb 18 8 2	83 5 18 32 Bi 18 8 2	84 6 18 32 Po 18 8 1	85 7 18 32 At 18 8 2	86 8 18 32 Rn 18 8 2
VII	Q P O N M L K	87 1 8 18 32 Fr 18 8 2	88 2 8 18 32 Ra 18 8 2						

	ELEMENTELE TRANZIŢIONALE Electronul distinctiv în nivelul II după cel mai înalt									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
N M L K	21 2 9 Sc 8 2	22 2 10 Ti 8 2	23 2 11 V 8 2	24 2 13 Cr 8 2	25 2 13 Mn 8 2	26 2 14 Fe 8 2	27 2 15 Co 8 2	28 2 16 Ni 8 2	29 1 18 Cu 8 1	30 2 18 Zn 8 2
O N M L K	39 2 9 Y 18 8 2	40 2 10 Zr 18 8 2	41 1 12 Nb 18 9 2	42 1 13 Mo 18 8 2	43 1 14 Tc 18 8 2	44 1 15 Ru 18 8 1	45 1 16 Rh 18 8 2	46 0 18 Pd 18 8 2	47 1 18 Ag 18 8 2	48 2 18 Cd 18 8 2
P O N M L K	57 2 9 18 La 18 8 2									
P O N M L K	72 2 10 32 Hf 18 8 2	73 2 11 32 Ta 18 8 2	74 2 12 32 W 18 8 2	75 2 13 32 Re 18 8 2	76 2 14 32 Os 18 8 2	77 2 15 32 Ir 18 8 2	78 1 17 32 Pt 18 8 2	79 1 18 32 Au 18 8 2	80 2 18 32 Hg 18 8 2
Q P O N M L K	89 2 9 18 Ac 32 18 8 2									

	LANTANIDE—ACTINIDE El dist. în nivelul III, după cel mai înalt					
	19	20	21—30	31	32	
Nivelele de energie						
P O N M L K	58 2 9 19 Ce 18 8 2	59 2 9 20 Pr 18 8 2	60—69	70 2 1 39 Yb 18 8 2	71 2 9 32 Lu 18 8 2	
Q P O N M L K	90 2 10 18 Th 32 18 8 2	91 2 12 18 Pa 32 18 8 2	92 2 9 21 U 32 18 8 2	93-102	103 2 9 32 Lw 32 18 8 2	

Scanned with OKEN Scanner

Mai tîrziu Moseley (1913), cu ajutorul razelor X, a arătat că de fapt proprietatea monoton crescătoare, în funcție de care variază periodic celelalte proprietăți periodice, nu este masa atomică, ci numărul de ordine Z, egal cu numărul de sarcini pozitive din nucleu (protoni) și totodată egal și cu numărul de electroni ai elementului respectiv.

În forma actuală sistemul periodic al elementelor, forma scurtă, este constituit din 10 șiruri orizontale, grupate în 7 perioade și 8 coloane verticale numite grupe (tabelul 1—1).

Prima perioadă este foarte scurtă și nu cuprinde decît 2 elemente H și He. Perioadele a doua și a treia sînt formate din cîte 8 elemente, a patra și a cincea conțin cîte 18 elemente, perioada a șasea are 32, iar a șaptea este incompletă.

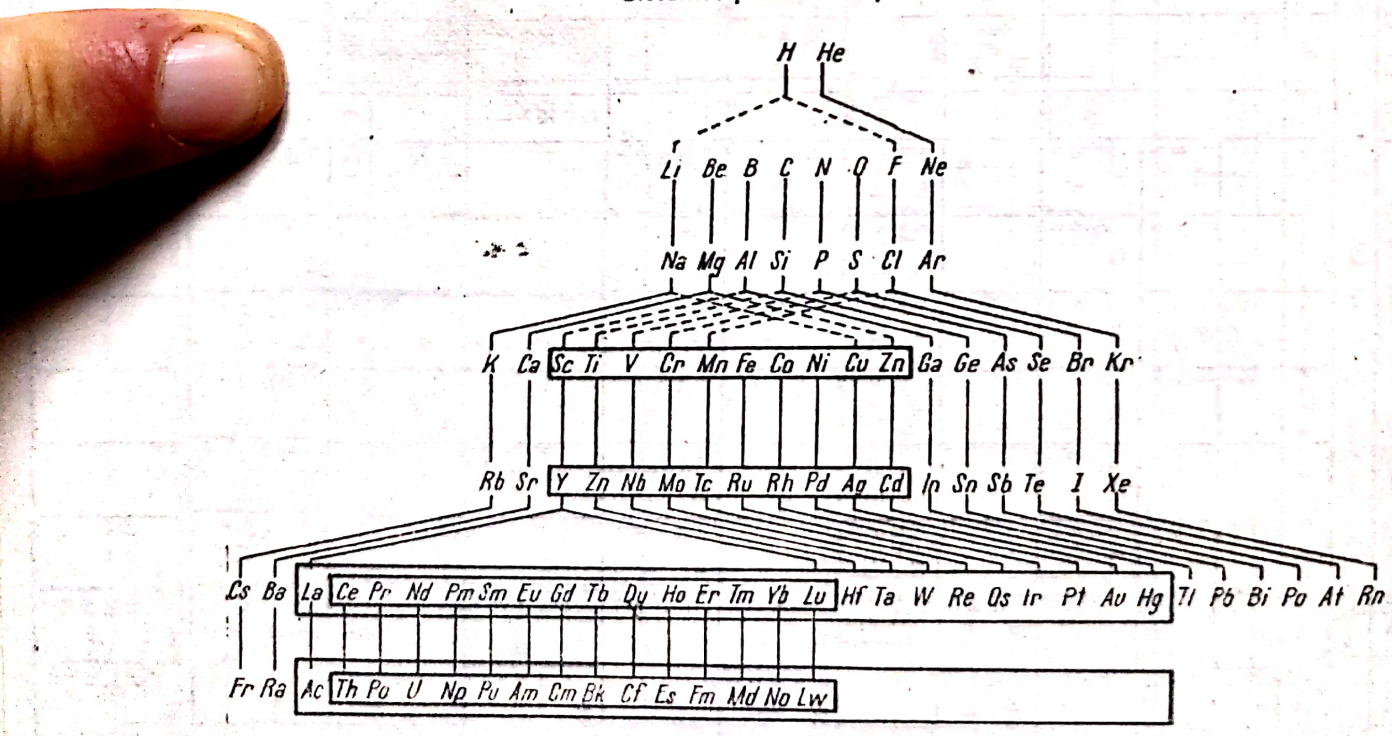
Perioadele a doua și a treia se înscriu ușor în forma scurtă. Dificultățile încep cu perioada a patra.

Dintre cele 18 elemente, opt sînt omologi adevărați ai celor precedente și formează așa-numitele subgrupe principale, scriindu-se sub omologii lor inferiori. Alte șapte elemente prezintă oarecare analogii și se introduc în aceleași grupe, într-o poziție puțin deplasată, formînd așa-numitele subgrupe secundare. În fine, o triadă de trei elemente se introduc în grupa a opta, așezate orizontal unul lîngă altul. La fel se procedează cu perioada a cincea.

La perioada a șasea, dificultățile sînt și mai mari, deoarece după aranjarea a 18 elemente, mai rămîn 14 elemente foarte asemănătoare, care ar trebui introduse toate în subgrupa a treia secundară. În mod uzual, se marchează locul lor în tabel printr-un asterisc și se trec toate cele 14 elemente din seria lantanidelor într-un șir orizontal sub tabel.

TABELUL 1–3

Sistemul periodic după Bohr.



Scanned with OKEN Scanner

Asemănător se procedează și cu perioada a șaptea, trecîndu-se actinidele într-un șir orizontal sub tabel.

Defectul principal al formei scurte constă în faptul că nu poate reda în toată lungimea lor perioadele de 18 și 32 elemente, impunînd necesitatea de a crea subgrupe și de a exclude lantanidele și actinidele, ca ceva anormal din sistem.

Forma lungă a tabloului periodic remediază în bună măsură imperfecțiunile formei scurte, după cum se poate vedea din tabelul 1—2.

S-au propus și alte variante dintre care amintim pe cea propusă de B o h r, tabelul 1—3, în care dispar triadele din grupa a opta secundară și își găsesc un loc firesc atît lantanidele, cît și actinidele.

În ceea ce privește locul hidrogenului în sistem, structura electronică a atomului acestuia justifică așezarea lui în grupa întîi. Comportîndu-se însă în hidrurile cu caracter salin, analog halogenilor, s-ar putea justifica și așezarea lui în grupa a șaptea.

Scanned with OKEN Scanner

Partea I

STRUCTURA MATERIEI

2

STRUCTURA ATOMULUI

2.1. Dovezi ale structurii complexe a atomului

Deja din antichitatea greco-romană, Democrit emite ipoteza atomică, ale cărei principii fundamentale vor fi reluate de către științele fizice moderne, cu peste două mii de ani mai tîrziu. După Democrit materia este formată din corpuscule foarte mici, unități materiale imperceptibile simțurilor, indestructibile și indivizibile, numite atomi și din spațiul vid în care se află atomii. Atomii diferă între ei prin formă, mărime, greutate și stare de mișcare. Aceste însușiri, numite calități primare, formează esența lucrurilor. Calitățile secundare — temperatura, culoarea, mirosul, gustul — provin din impresii produse asupra simțurilor. Diversitatea corpurilor și a stărilor materiei se datorește diversității atomilor, modului lor de aranjare și de mișcare. Atomii fiind eterni și indestructibili, în procesele de transformare materia și mișcarea se conservă, neputînd fi nici create, nici distruse. Opera lui Democrit reprezintă nivelul cel mai înalt la care s-a putut ridica gîndirea științifică atît în antichitate, cît și în perioada premergătoare Renașterii.

Din punct de vedere științific însă, atomul își face intrarea în științele naturii odată cu lucrările lui Dalton despre structura substanțelor. El este acela care pe baza legilor proporțiilor simple și multiple, transformă ipoteza atomică într-o teorie. Proust constatase că masele atomice ale elementelor chimice cunoscute pînă atunci erau multipli ai masei atomului de hidrogen, luat ca unitate. Determinări mai exacte ale maselor atomice, efectuate de Berzelius și Stas, au arătat însă că la multe elemente masa atomică nu este un număr întreg, astfel că ipoteza unei materii unice, care ar avea atomul de hidrogen la bază, a fost părăsită.

Imaginea atomului indivizibil suferă treptat modificări în urma progreselor realizate de fizică și chimie spre sfîrșitul secolului al XIX-lea. O serie de observații și experiențe au zdruncinat ideea indivizibilității atomilor, impu-

Scanned with OKEN Scanner

nînd ipoteza unei structuri complexe a acestora. Principalele etape ale descifrării structurii atomilor au fost marcate de descoperirea complexității acestora, de dezvăluirea naturii discontinue a schimburilor energetice cu exteriorul și în cele din urmă, de recunoașterea naturii dualiste corpusculare și ondulatorii a particulelor din lumea atomilor.

2.1.1. Electronul și sarcina electrică elementară

Primele indicii ale complexității atomilor au apărut odată cu descoperirea și studierea electrolizei. Descompunerea substanțelor sub acțiunea curentului electric, în soluție sau în topitură, a dezvăluit existența unor sarcini electrice strîns legate de atomi și molecule.

Legile electrolizei descoperite de Faraday (1833) permit calculul sarcinii electrice legate de atomi sau grupe de atomi, numiți ioni. În cazul atomilor monovalenți (argint) sarcina electrică transportată de un ion gram de substanță este egală cu un faraday (F), adică cu 96486 coulombi (C). Cum într-un atom gram (respectiv ion-gram) se găsesc $\mathcal{N} = 6{,}022 \cdot 10^{23}$ atomi (respectiv ioni), unui singur atom încărcat electric (ion), îi revine sarcina:

$$e = \frac{F}{\mathcal{N}} = \frac{96\,486}{6{,}022 \cdot 10^{23}} = 1{,}60 \cdot 10^{-19}\text{C} \qquad (2-1)$$

Ionii bivalenți transportă o sarcină dublă, cei trivalenți o sarcină triplă etc. Sarcina electrică legată de atomi este deci un multiplu al unei sarcini elementare, indivizibile, notate cu e.

Millikan (1916) a măsurat sarcina electrică purtată de mici mase materiale electrizate, injectînd mici picături de ulei între plăcile unui condensator plan, așezat orizontal. Prin pulverizarea uleiului, picăturile formate se încarcă cu una sau mai multe sarcini electrice elementare. Deplasările lor între plăcile condensatorului pot fi urmărite și măsurate cu ajutorul unui microscop prevăzut cu un ocular micrometric. În absența cîmpului electric, picăturile cad liber, ajungînd la o mișcare rectilinie și uniformă, cînd forța gravitațională este compensată prin forța de frecare F datorită aerului (mediul de mișcare):

$$F = 6\pi r \eta v_0 = mg \qquad (2-2)$$

în care: η este coeficientul de viscozitate al mediului; r — raza picăturilor presupuse sferice; v_0 — viteza picăturilor în regim staționar; m — masa picăturii; g — accelerația gravitațională.

Dacă peste cîmpul gravitațional se suprapune și un cîmp electric de intensitate E, la forța gravitațională se adună algebric și cea electrostatică Ee_1 (e_1 fiind sarcina electrică a picăturii). În cazul cînd forța electrostatică acționează în sens invers celei gravitaționale, viteza picăturii, măsurată la microscop va fi:

$$v_1 = \frac{mg - Ee_1}{6\pi r \eta} \qquad (2-3)$$

din care se poate calcula e_1:

$$Ee_1 = 6\pi r \eta v_0 - 6\pi r \eta v_1 = 6\pi r \eta (v_0 - v_1) \qquad (2-4)$$

η, r, E fiind cunoscute, iar v_0 și v_1 măsurabile.

Scanned with OKEN Scanner

Experienţele lui Millikan au arătat că sarcina e_1 este un multiplu al aceleiaşi sarcini elementare:

$$e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ C$$

dedusă din legile lui Faraday pentru electroliză.

Experienţe şi mai recente (Mattauch 1925 şi Flemberg 1936) au confirmat această valoare, sarcina electronului devenind una din constantele fizicii moderne.

2.1.2. Descărcări electrice în gaze rarefiate

La electroliză, sarcinile apar întotdeauna legate de atomi sau grupe de atomi. Helmholtz (1881) emite ipoteza naturii corpusculare a electricităţii, presupunînd că sarcinile electrice ale ionilor ar fi atomi de electricitate. El explică conductibilitatea electroliţilor presupunînd că ionii din soluţie ar fi formaţi din atomi de materie şi atomi de electricitate.

Cercetarea şi identificarea electronului ca particulă componentă a atomului s-a realizat prin studiul descărcărilor electrice în gaze. Gazele sînt rele conducătoare de electricitate, dar în stare rarefiată ele pot deveni bune conducătoare. Încă de la începutul secolului trecut se ştia că tuburile de sticlă, umplute cu gaze şi închise, prevăzute cu două electrode interioare, devin conductibile la aplicarea unei tensiuni de cîteva mii de volţi, atunci cînd se coboară presiunea gazului sub cîţiva centimetri de mercur. Trecerea curentului electric este însoţită de fenomene luminoase caracteristice gazului şi dependente de presiunea acestuia. Tuburile de descărcări în gaze rarefiate îşi găsesc aplicaţii în inscripţiile şi reclamele luminoase.

Coborînd presiunea gazului din tub la circa 10^{-3} mm Hg, peretele de sticlă opus catodului devine fluorescent. Hittorf (1869) presupune că de la catod pornesc „raze" care sînt oprite de obstacole materiale, cu formare de umbre pe peretele tubului. Studiul acestor fenomene a fost continuat de Crookes, Goldstein, Lenard ş.a.

Raze catodice cu proprietăţi identice se obţin în vid înaintat (10^{-6} mm Hg) din filamente metalice, încălzite (emisie termoionică) sau prin acţiunea luminii asupra unor metale (fenomen fotoelectric) în vid moderat (10^{-2} mm Hg). De asemenea razele β emise de elemente radioactive au aceleaşi proprietăţi ca şi razele catodice.

Razele catodice se propagă în linie dreaptă, produc fluorescenţa sticlei, produc efecte termice sau chimice (peretele opus catodului se înnegreşte din cauza separării plumbului din sticlă). Traectoriile lor sînt deviate în cîmpur electrice şi magnetice. După comportarea lor în aceste cîmpuri, razele catodice se dovedesc a fi fluxuri de particule încărcate electric negativ. Dovada sarcinii lor au adus-o în 1897 Kaufmann şi Thomson.

Conductibilitatea gazelor în stare rarefiată se explică la fel ca în cazul electroliţilor în soluţie, prin existenţa ionilor în atmosfera gazoasă. Ionizarea gazelor se explică prin faptul că sub influenţa unor cauze externe (lumină, temperatură sau potenţial electric), o particulă de electricitate negativă părăseşte atomul, lăsîndu-l încărcat pozitiv. Particulele constituente ale razelor catodice au fost numite de Stoney (1891) electroni, observîndu-se

Scanned with OKEN Scanner

că proprietăţile lor nu depind de natura gazului din tub sau a materialului din care se confecţionează catodul. Astfel, descoperirea electronului a constituit o dovadă convingătoare a unităţii materiale a lumii.

Dacă se foloseşte un catod perforat se constată în spatele acestuia apariţia unor raze materiale pozitive, numite raze canal, care sînt formate din ionii pozitivi ai atomilor gazului din tub.

2.1.3. Masa, viteza şi raza electronului

Energia cinetică $\frac{mv^2}{2}$ însuşită de un electron este furnizată de lucrul cîmpului electric (la potenţialul V):

$$\frac{mv^2}{2} = eV \qquad (2-5)$$

Vitezei electronului îi revine deci expresia: $v = \sqrt{2\frac{e}{m}V}$ (2—6)

Pentru evaluarea ei este necesară cunoaşterea sarcinii specifice $\frac{e}{m}$.

Prin deviaţia razelor catodice în cîmpuri electrice şi magnetice, se poate determina sarcina specifică $\frac{e}{m}$:

$$-\frac{e}{m} = 1{,}76 \cdot 10^{11}\ \mathrm{C \cdot kg^{-1}}$$

Comparînd sarcina specifică a electronului, cu cea a celui mai uşor dintre ioni — de hidrogen — (determinată la rîndul ei cu ajutorul legii lui Faraday) se constată că $\frac{e}{m}$ pentru electron este de 1836 ori mai mare decît pentru ionul de hidrogen. Rezultă deci că masa de repaus a electronului este de 1836 ori mai mică decît a atomului de hidrogen, valoarea ei: $m_0 = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg fiind o altă constantă a fizicii moderne.

Această valoare corespunde electronilor de viteze mici, care nu depăşesc mici fracţiuni din viteza luminii. La viteze mari, masa electronului variază cu viteza, conform relaţiei lui Lorentz—Einstein (1—2):

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad \text{unde } c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Modificarea masei electronilor cu viteza a fost pusă în evidenţă de Kaufmann (1901) încă înaintea enunţării teoriei relativităţii.

Cunoscîndu-se sarcina specifică $\frac{e}{m}$, rezultă pentru cîteva potenţiale de accelerare, următoarele viteze pentru electroni:

V, volţi:	100	500	1000	10000
v, $\mathrm{m \cdot s^{-1}}$:	$5{,}95 \cdot 10^6$	$1{,}33 \cdot 10^7$	$1{,}88 \cdot 10^7$	$5{,}95 \cdot 10^7$

Scanned with OKEN Scanner

La 10 000 volți, viteza electronilor atinge 20% din viteza luminii. La tensiuni peste 10^5 V, viteza electronului atinge ordinul de mărime al vitezei luminii.

Energia electronilor se exprimă deseori într-o unitate de energie numită electron-volt, care reprezintă energia cîștigată de o particulă încărcată cu sarcina elementară, sub o tensiune acceleratoare de un volt. De aceea energia în electron-volți (eV) este numeric egală cu tensiunea acceleratoare.

$$1\ \text{eV} = 1{,}60 \cdot 10^{-19}\ \text{CV} = 1{,}6 \cdot 10^{-19}\ \text{J} = 3{,}83 \cdot 10^{-20}\ \text{cal}$$

Un mol de electroni, adică $\mathfrak{N}$ electroni, au energia:

$$1\ \text{eV}\mathfrak{N} = 3{,}83 \cdot 10^{-20} \cdot 6{,}02 \cdot 10^{23} = 23 \cdot 10^{3}\ \text{cal/mol} = 9{,}6 \cdot 10^{4}\ \text{J/mol}$$

Raza electronului se calculează în aproximația că energia electronului $E = mc^2$ (rezultată din teoria relativității) este identică cu energia sa electrică (asimilînd electronul cu o sferă electrizată de rază r).

Energia electrostatică a unei sfere electrizate de rază r va fi:

$$E = \int_{\infty}^{r} F_{(r)}\, dr = \int_{\infty}^{r} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}\, dr = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int_{\infty}^{r} \frac{dr}{r^2} = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = mc^2 \qquad (2-7)$$

de unde: $$r = \frac{e_2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} = 2{,}8 \cdot 10^{-15}\ \text{m} \qquad (2-8)$$

în care: $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C; $m = 9{,}11 \cdot 10^{-31}$ kg;

$c = 3 \cdot 10^{8}\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$; $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \cdot 10^{9}\ \text{A}^{-2}\text{s}^{-4}\ \text{kgm}^3$

ε_0 fiind constanta de permitivitate a vidului ($\varepsilon_0 = 8{,}85 \cdot 10^{-12}\ \text{m}^{-3}\text{kg}^{-1}\text{s}^4\text{A}^2$)

2.1.4. Modelul static al atomului

Descoperirea razelor catodice și canal a arătat că atomii sînt constituiți din electroni negativi de masă foarte mică și din sarcini pozitive purtate de fracțiunea mare a masei atomului. Primul model atomic propus de J. J. Thomson (1903) explica în mod static așezarea electronilor în atom. Într-o masă pozitivă de dimensiunile atomului se află repartizați în vîrfurile unor figuri geometrice electronii. Aranjamentul lor este determinat de respingerea electrostatică dintre ei și de atracția cu masa pozitivă în care se află. În acest model atomul își păstrează aspectul de sferă cu masa repartizată uniform în interior. Modelul lui Thomson a constituit o primă încercare de a explica sistemul periodic și chiar reacțiile chimice cu ajutorul electronilor. El însă nu a dăinuit mult, din cauza multiplelor descoperiri care au relevat repartiția masei în atom și au impus construirea altor modele atomice dinamice.

2.1.5. Radioactivitatea

Noi date asupra structurii complexe a atomilor au fost dezvăluite prin descoperirea radioactivității de către Becquerel în 1896. Studiind substanțele fluorescente și fosforescente, Becquerel a constatat că

Scanned with OKEN Scanner

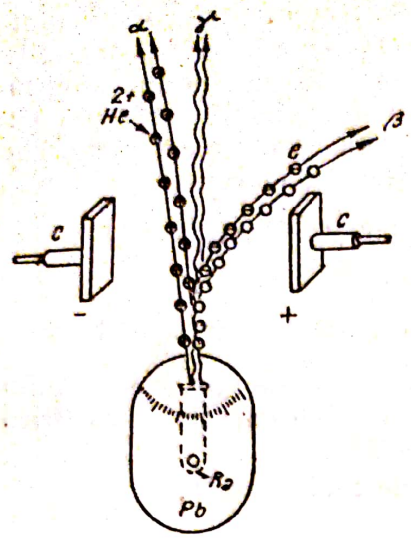


Fig. 2-1. Comportarea radiației radioactive în cîmpul electric.

minereurile uraniului emit o radiație care impresionează placa fotografică; fenomenul nu depinde de temperatură sau de natura combinației de uraniu. S-a constatat că unele elemente emit spontan radiații, care ionizează gazele sau provoacă fluorescența anumitor substanțe, fără ca fenomenul să poată fi influențat din exterior prin mijloace fizice sau chimice obișnuite.

Soții Curie și Rutherford, supunînd radiațiile emise de un preparat radioactiv (păstrat într-un bloc de plumb) unui cîmp electric creat de plăcile unui condensator, observă că razele emise nu sînt unitare, ci se descompun în trei fascicule (figura 2—1).

Razele α s-au dovedit a fi fascicule de atomi de Heliu dublu ionizați (helioni). Ele parcurg în aer distanța de cîțiva cm și pot străbate foițe metalice subțiri, sînt însă reținute de o foaie de hîrtie. Particulele α, avînd sarcina pozitivă, sînt deviate în cîmpul electric și magnetic în sens opus electronului, dar deviația lor este mai mică din cauza masei mai mari. Viteza particulelor α este de ordinul 10^4 km/s. Caracteristic este faptul că particulele α emise de un element radioactiv, sînt toate de aceeași energie (sau au un număr mic de valori discrete ale energiei) adică prezintă un spectru energetic discontinuu.

Razele β sînt de aceeași natură cu razele catodice, adică sînt fascicule de electroni în mișcare. Viteza electronilor din razele β este foarte mare, putînd atinge 99% din viteza luminii. Razele β străbat în aer cîțiva metri și traversează foițe de aluminiu de cîțiva mm. Sînt oprite practic de foi de plumb de 1 mm. Ele ionizează aerul de 10—100 ori mai slab decît razele α. Spectrul lor energetic este continuu spre deosebire de al razelor α, dar energia maximă ce-o pot avea este bine determinată și depinde de natura elementului radioactiv.

Razele γ sînt de natură electromagnetică, ondulatorie ca și lumina sau razele X, dar cu o energie mult mai mare. Neavînd sarcină electrică, nu sînt deviate în cîmpuri electrice și magnetice și au o putere de pătrundere mult mai mare.

Separarea elementelor radioactive din amestecurile în care se află în natură a arătat că ele emit fie particule α, fie particule β, razele γ însoțind de obicei emisia α. În urma emisiei de particule, elementele suferă transformări, trecînd în alte elemente. Fajans și Soddy au descoperit legea după care se fac aceste transformări. La emisia α elementul radioactiv se transformă în elementul situat cu două locuri mai la stînga în sistemul periodic, în timp ce prin emisia β, trece din elementul din dreapta (imediat următor). Acest comportament arată strînsa legătură care există între numărul de ordine al elementului din sistemul periodic și sarcinile din atomul respectiv.

Substanțele radioactive naturale derivă din trei elemente, din care rezultă în urma emisiei succesive de raze α, β și γ, formînd trei familii radioactive: ale uraniului, toriului și actiniului. Viteza cu care se dezintegrează atomii

în urma emisiei radioactive este caracteristică atomilor consideraţi şi se măsoară prin timpul de înjumătăţire (timpul în care o cantitate dată dintr-un anumit element radioactiv se reduce la jumătate).

Pe lîngă cele trei familii radioactive naturale, pe cale artificială a fost obţinută şi familia neptuniului.

Descoperirea radioactivităţii a confirmat ideea complexităţii structurii atomilor, atrăgînd atenţia asupra faptului că elementele chimice nu mai pot fi considerate invariabile.

2.1.6. Difuzia particulelor α prin foiţe metalice

Faptul că particulele α pot străbate foiţe metalice, aproape nestînjenite, este greu de explicat pe baza modelului atomic al lui Thomson, care consideră atomii, bile compacte.

Cercetarea acestui comportament a făcut-o Rutherford în 1911. Folosind un fascicul de raze α (emise de o sare de radiu) dirijat înspre o foiţă de metal foarte subţire (grosime de cca 10 000 atomi) constată că în timp ce majoritatea particulelor α străbat foiţa, o mică parte este puţin deviată prin traversarea foiţei, o fracţiune infimă fiind întoarsă înapoi. Explicarea acestui fenomen a fost posibilă numai admiţînd că întreaga masă a atomilor (cu excepţia masei electronilor) împreună cu sarcina pozitivă, constituie un sîmbure, un nucleu al atomului, cu raza foarte mică. Acest nucleu este înconjurat la distanţe relativ mari de electroni. Nucleele atomilor sînt deci ţinute la distanţă unele de altele, de învelişul de electroni (care avînd sarcini negative, se resping). Particulele α nu sînt deviate de electroni, care au o masă comparativ mică. În schimb particulele α sînt puternic respinse de nucleele atomice, care au tot sarcină pozitivă. Faptul că dintr-un mare număr de particule α, care străbat foiţa metalică, foarte puţine sînt deviate, dovedeşte că nucleele atomice se găsesc la distanţe foarte mari între ele. Unghiul cu care este deviată particula α depinde de distanţa traiectoriei ei faţă de unul din nuclee. Cînd o particulă α loveşte un nucleu în plin, ea este întoarsă din drum. Numărul mic de particule α reflectate dovedeşte concentrarea sarcinii pozitive a nucleului într-un spaţiu restrîns. În figura 2 — 2 se arată traiectoria particulelor α din apropierea unui nucleu. Pe baza legii lui Coulomb a respingerii electrostatice dintre nuclee şi particulele α, s-a putut calcula din numărul de particule difuzate sub diferite unghiuri, atît sarcina, cît şi dimensiunile nucleelor atomice.

Astfel prin experienţele lui Rutherford s-a ajuns la concluzia că numărul de sarcini pozitive din nucleu este egal cu numărul electronilor din atomul neutru, respectiv cu numărul de ordine Z al elementului din sistemul periodic (număr atomic).

Faţă de dimensiunile atomilor de ordinul 10^{-8} cm $= 10^{-10}$ m, nucleul are o rază de ordinul a 10^{-12} cm $= 10^{-14}$ m (în timp ce diametrul electronilor este de cca 10^{-15} m).

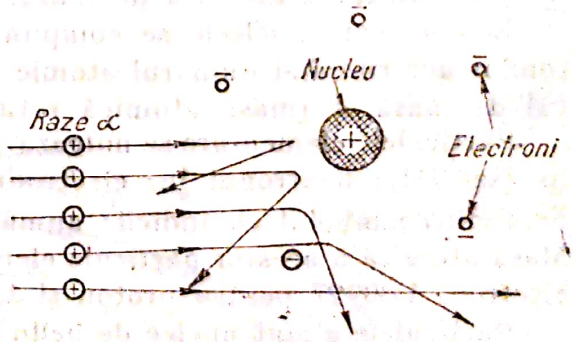


Fig. 2-2. Deviaţia particulelor α de către nucleele atomice.

2.1.7. Modelul planetar al atomului

Pe baza experienţelor de difuzie a particulelor α, Rutherford propune un model dinamic pentru atom. Conform acestui model, în jurul unui nucleu pozitiv se învîrtesc pe orbite circulare electronii. Mişcarea de revoluţie, asemănătoare cu cea a planetelor în jurul soarelui, este necesară pentru a echilibra prin forţa centrifugă, forţa centripetă de atracţie a nucleului. Bazîndu-se în întregime pe electrodinamica clasică, acest model conţine o contradicţie profundă. Electronii fiind sarcini electrice, în timpul rotirii trebuie să emită radiaţie electromagnetică (luminoasă) şi să piardă treptat energie, sfîrşind prin a se prăbuşi pe nucleu. Evident că numai pe baza fizicii clasice nu se putea ieşi din acest impas, care este accentuat de faptul că spectrele emise de atomi în stare de excitaţie, nu sînt continue aşa cum ar pretinde modelul respectiv.

2.2. Structura nucleului atomic

S-a arătat că purtătorul sarcinilor negative din atom — electronul — este un constituent universal al atomilor. Era de aşteptat ca şi purtătorul sarcinilor pozitive să intre în compoziţia tuturor nucleelor atomice. Faptul că prin emisiile radioactive se pot expulza două sarcini pozitive, indiferent de elementul emiţător, confirmă aceste aşteptări. Cel mai uşor purtător de sarcină pozitivă, constituent al nucleelor, este nucleul de hidrogen. El se regăseşte în toate nucleele, în număr egal cu sarcina lor. Această particulă pozitivă a fost considerată indivizibilă, ca şi electronul, numindu-se proton. Atît electronul cît şi protonul sînt particule elementare. Dacă nucleul ar conţine însă numai protoni, nu s-ar putea explica de ce masa atomică nu este egală cu numărul atomic Z, adică cu numărul de protoni. Faptul că în general masa atomică A este un multiplu de mase protonice Z, a dus la presupunerea că în nucleu există şi electroni (de cementaţie) care leagă protonii între ei, neutralizînd o parte din sarcinile lor şi putînd fi emişi sub formă de raze β. Ulterior s-a dovedit că deşi razele β provin din nucleu, electronii nu constituie o parte componentă a acestuia. Diferenţa între masa atomică şi numărul atomic se datoreşte unor particule neutre, numite neutroni, cu masa aproximativ egală cu a protonilor, dar lipsite de sarcină. Protonii şi neutronii poartă denumirea comună de nucleoni şi au masa aproximativ egală cu unitatea atomică de masă.

În concluzie nucleele se compun din protoni şi neutroni, numărul protonilor determinînd numărul atomic Z, iar numărul total de nucleoni, numărul de masă A (masa atomică rotunjită).

Particulele elementare se notează prescurtat în modul următor: protonul ${}_1^1p$ (sau ${}_1^1H$); neutronul ${}_0^1n$; electronul ${}_{-1}^0e$.
Se indică simbolul cu indicii: număr de masă (sus) şi număr atomic (jos). Masa atomică a acestor particule elementare, este (în U A M): 0,00055 pentru electron, 1,00727 pentru proton şi 1,00866 pentru neutron.

Particulele α sînt nuclee de heliu formate din doi protoni şi doi neutroni: ${}_2^4\alpha$ sau ${}_2^4He$. Prin emisia α, nucleul rămas are un număr de protoni (deci Z)

Scanned with OKEN Scanner

cu doi mai mic, iar masa A cu patru unități mai mică; în timp ce la emisia β (apărută în urma transformării unui neutron într-un proton) crește numărul atomic *Z*, iar *A* rămîne neschimbat.

2.2.1. Izotopii

Seriile radioactive naturale au ca ultim termen, elementul plumb, stabil. Determinarea masei atomice a plumbului provenit din minereuri de uraniu, toriu și actiniu, a dat valori diferite: 206, 208 respectiv 207. Aceasta înseamnă că elementului chimic plumb îi corespund atomi cu masă diferită. *Atomii cu masă diferită ai aceluiași element se numesc izotopi.* Denumirea de „izotop" înseamnă „același loc" (în sistemul periodic).

Un element chimic (definit ca o specie de atomi avînd același număr atomic *Z*) poate fi format din unul sau mai mulți izotopi cu număr de masă *A* diferit. În mod obișnuit izotopii nu poartă o denumire aparte, ci se indică doar prin masa atomică. Fac excepție izotopii grei ai hidrogenului: ${}_1^2H = D$ (deuteriu) și ${}_1^3H =$ (tritiu).

Deși noțiunea de izotop s-a ivit în legătură cu familiile radioactive, este evident că izotopii trebuie să fie răspîndiți de-a lungul întregului sistem periodic. Există în natură 20 de elemente compuse din atomi de un singur fel — monoizotopice —, (cu excepția Beriliului, ele au număr atomic impar) de exemplu: fluorul, sodiul, aluminiul, fosforul etc. Majoritatea elementelor sînt însă amestecuri de izotopi (în cazul staniului, de zece izotopi). Aceste elemente se numesc „mixte". Elementele cu număr atomic par prezintă frecvent fenomenul de *izotopie*.

Din cauza fenomenului de izotopie, se întîmplă ca atomi de aceeași masă atomică, să aibă număr atomic diferit (izobari).

O problemă dificilă este separarea amestecurilor de izotopi, forma obișnuită sub care se prezintă elementele, din cauza proprietăților chimice și fizice apropiate ale acestora. O modalitate de a separa izotopii o oferă sarcina specifică $\frac{e}{m}$ diferită a atomilor ionizați (deoarece ea diferă la izotopi). Folosind cîmpuri electrice și magnetice se pot separa izotopii, prin devierea diferită a fasciculelor de atomi ionizați (raze canal). Tot pe această cale se poate determina masa lor atomică (asemănător cu determinarea sarcinii specifice a electronilor) precum și proporția lor. Aparatele se numesc spectrografe de masă și permit obținerea „spectrului de masă" al atomilor unui element. În figura 2—3 este redat spectrograful de masă Aston. Razele canal (1) trec

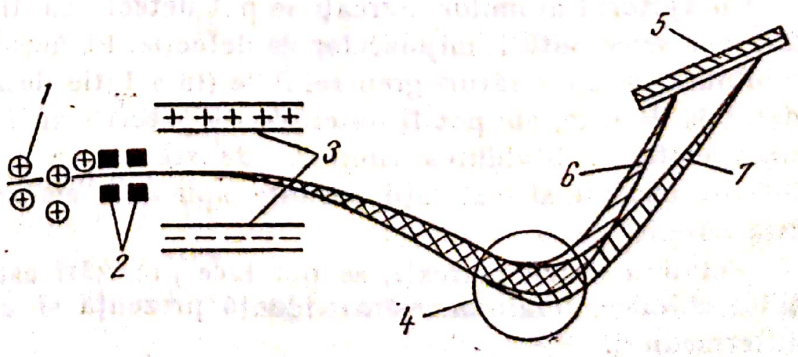


Fig. 2-3. Spectrograful de masă Aston cu focalizarea particulelor de aceeași masă dar de viteze diferite: 1 — raze canal, 2 — fantă, 3 — cîmp electric, 4 — cîmp magnetic, 5 — placă fotografică, 6 — izotop ușor, 7 — izotop greu.

printr-un sistem de fante (2), prin cîmpul electric (3) și magnetic (4), înregistrîndu-se separat pe placa fotografică (5) izotopul ușor (6) și cel greu (7). În timp ce pe această cale se obține masa și abundența fiecărui izotop component al unui element mixt (cu precizie de 0,001 %), metoda chimică conduce la valori medii ale maselor atomice. Astfel elementul chimic clor cu masa atomică egală cu echivalentul chimic (35,453) este un amestec al izotopilor cu numere de masă 35 și 37 în proporție de 3 : 1. Situații similare se întîlnesc la multe elemente. Aceasta este una din cauzele (nu singura) pentru care unele elemente nu au mase atomice egale cu numere întregi.

Hidrogenul din natură este un amestec de izotopi cu numere de masă 1 și 2, în proporție de aproximativ 5500 atomi ^{1}H la 1 atom ^{2}H. Oxigenul este un amestec de izotopi ^{16}O :^{17}O :^{18}O în proporție de 3500 : 1 : 5. Azotul este un amestec de ^{14}N (99,6%) cu ^{15}N (0,4%). Carbonul este un amestec de ^{12}C (98,9%) cu ^{13}C (1,1%) etc. Se cunosc circa 275 izotopi stabili (neradioactivi) și un număr mult mai mare de izotopi radioactivi, repartizați între cele 107 elemente cunoscute pînă în prezent.

Unele elemente ușoare au, în afară de izotopi stabili, în proporție mică și izotopi radioactivi. Astfel este radioactiv potasiul 40 ($^{40}_{19}K$) și carbonul 14 ($^{14}_{6}C$). Numărul izotopilor radioactivi a putut fi mărit considerabil prin obținerea lor artificială, în urma unor reacții nucleare. Acestea se realizează prin bombardarea unor nuclee cu particule elementare sau cu alte nuclee lipsite de învelișul electronic și accelerate. Cel mai ușor pătrund în nucleu neutronii, care nu suferă respingerea electrostatică a nucleului, ca particulele pozitive ($^{1}_{1}P$, $^{4}_{2}\alpha$).

În urma bombardării unor atomi cu particule nucleare rezultă alți atomi, deseori radioactivi. Spre deosebire de radioactivitatea naturală, cea artificială are loc adesea cu eliberare de raze β pozitive (electroni pozitivi sau pozitroni) a căror existență s-a dovedit prin deviația lor opusă electronului în cîmpuri electrice și magnetice. Radioactivitatea artificială, descoperită de soții Joliot-Curie, permite obținerea unor izotopi radioactivi cu largi aplicații (atomi marcați sau elemente trasoare), care se adaugă la izotopii radioactivi naturali. Se cunosc azi o serie de mijloace de detecție cu care se urmăresc izotopii radioactivi și care se studiază în cadrul fizicii atomice și nucleare.

Cu ajutorul atomilor marcați se pot detecta cantități infime de substanță, datorită sensibilității mijloacelor de detecție. Pe această cale se pot determina solubilitățile unor săruri greu solubile (în soluție deși se află cantități imponderabile de sare, ele pot fi determinate precis prin măsurarea radioactivității unor izotopi). Stabilirea timpului de staționare a amestecului reactant în diferite aparate și instalații permite aplicarea elementelor trasoare în industria chimică.

Folosind atomi marcați, se pot face precizări asupra mecanismelor reacțiilor chimice, punîndu-se în evidență prezența și compoziția unor compuși intermediari.

2.2.2. Defectul de masă

Dacă se compară masele atomice ale elementelor, se constată abateri mici de la numere întregi, chiar şi la elementele formate dintr-o singură specie de atomi, sau la diferiţii izotopi ai elementelor formate din mai multe specii de atomi.

Aceste diferenţe se datoresc legăturii care există între masa nucleonilor din nucleu şi energia de legătură a acestora, conform relaţiei cunoscute (1—3):

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

Dacă presupunem că nucleul unui atom este format din Z protoni şi $A-Z$ neutroni, masa atomică a acestuia ar trebui să fie dată de suma:

$$M_a = Z(m_p + m_e) + (A-Z)m_n \qquad (2-9)$$

În realitate se găseşte o masă mai mică M_1. Diferenţa $\Delta M = M_a - M_1$ reprezintă masa corespunzătoare energiei degajate la formarea nucleului respectiv şi se numeşte defect de masă. Din relaţia lui Einstein se poate calcula energia echivalentă unei unităţi atomice de masă:

$$1 \text{ UAM} = 1{,}66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 0{,}93 \cdot 10^{9} \text{ eV} = 3{,}5 \cdot 10^{-11} \text{ cal}$$

La formarea atomului de heliu din neutroni, protoni şi electroni, defectul de masă va fi:

$$M_a = 2(m_p + m_e) + 2\ m_n = 2(1{,}00727 + 0{,}00055) + 2 \cdot 1{,}00866 = 4{,}03296$$

$$\Delta M = 4{,}03296 - 4{,}0026 = 0{,}03036 \text{ UAM} \qquad (2-10)$$

Defectul de masă ΔM măsoară stabilitatea nucleelor atomice, un nucleu fiind cu atît mai stabil, cu cît defectul de masă la formarea lui a fost mai mare.

Pentru a compara stabilitatea diferitelor elemente, se raportează defectul de masă la numărul de masă (adică la numărul de particule din nucleu) cînd se obţine defectul de masă specific $\Delta M/A$. În cazul atomului de heliu, $\Delta M/A = 30{,}36/4 = 7{,}59$ m UAM (2—11).

Dacă se reprezintă grafic $\Delta M/A$ în funcţie de numărul de masă A, se obţine o curbă cu un maxim plat la mijlocul sistemului periodic.

Din figura 2—4 se vede că stabilitatea creşte pînă la heliu, scade apoi pînă la litiu şi beriliu, crescînd din nou pînă la valoarea maximului plat. La sfîrşitul sistemului periodic stabilitatea scade; ceea ce explică radioactivitatea spontană a elementelor.

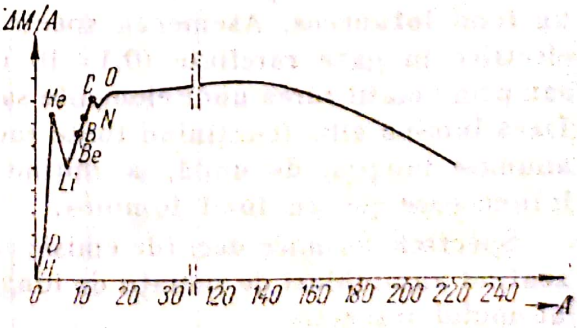


Fig. 2-4. Variaţia defectului specific de masă.

2.3. Despre natura luminii

Cunoştinţele asupra structurii învelişului de electroni al atomului s-au dobîndit în primul rînd prin studiul interacţiunii materiei cu lumina.

În cursul istoriei opticii s-au dezvoltat două teorii contradictorii asupra naturii luminii: teoria crepusculară şi teoria ondulatorie. Prima, propusă de Newton la sfîrşitul secolului al XVII-lea, concepea lumina ca un flux de particule, cea de-a doua enunţată de H u y g e n s, în aceeaşi perioadă, reprezenta lumina ca un fenomen ondulatoriu. Teoria ondulatorie a putut explica cantitativ reflexia, refracţia, difracţia, interferenţa şi polarizaţia luminii.

Teoria ondulatorie a luminii şi-a atins apogeul în teoria electromagnetică, concretizată în ecuaţiile lui M a x w e l l, prin care se cuprind într-o singură familie toate radiaţiile, de la undele radio, pînă la razele γ (figura 2-5). O undă electromagnetică este o interacţiune care se propagă liniar (în medii omogene) cu viteza constantă $c = 3 \cdot 10^8$ m/s (în vid), dar cu intensitate variind periodic şi putînd fi reprezentată printr-o sinusoidă (pătratul amplitudinii undei este o măsură a intensităţii undei luminoase, iar lungimea de undă λ, a energiei radiaţiei respective).

Punînd o prismă în calea razelor solare N e w t o n (1672) descompune lumina albă, obţinînd o imagine, în care figurau toate culorile, numită spectru. Culorile spectrului trec dintr-una într-alta prin intermediul unei mari game de nuanţe. Totuşi se pot distinge net culorile: roşu, portocaliu, galben, verde, albastru, indigo şi violet. Metoda de obţinere a spectrului luminos a fost perfecţionată de F r a u n h o f e r (1814) prin introducerea unui colimator în faţa prismei şi a unei lunete în spatele ei. Astfel s-a realizat primul spectroscop. În figura 2-6 este redată schiţa unui spectrograf cu prismă (care înregistrează spectrul optic pe o placă fotografică).

Spectrele atomice fiind caracteristice pentru elementele chimice, au putut fi folosite în scopul analizei calitative şi cantitative a elementelor, încă de la începutul spectroscopiei. În afară de aceasta ele oglindesc procese atomice interioare, studiul lor conducînd la cunoaşterea structurii atomului.

Spectrele atomice de emisie se obţin descompunînd radiaţia emisă de o sursă convenabilă, în care s-a introdus şi elementul respectiv. Ca surse spectrale se utilizează: flacăra, arcul electric, scînteia electrică etc. Spectrul atomic rezultat se prezintă sub forma unei succesiuni de linii luminoase pe un fond întunecos. Asemenea spectre de linii se pot obţine prin descărcări electrice în gaze rarefiate (0,1—10 mm Hg) cînd acestea devin luminoase, sau prin volatilizarea unor elemente sau combinaţii (în flacără sau arc electric). Dacă lumina albă (conţinînd toate radiaţiile) străbate o substanţă care reţine anumite lungimi de undă, se obţine spectrul de absorbţie format din linii întunecoase pe un fond luminos.

Spectrele atomice deci (de emisie sau absorbţie) sînt spectre de linii, reprezentînd ansambluri de radiaţii de lungimi de undă sau frecvenţe caracteristice atomului respectiv.

Experienţa arată că spectrele de linii se compun din serii spectrale, adică grupuri de radiaţii monocromatice (de linii) ale căror frecvenţe sau numere

Scanned with OKEN Scanner

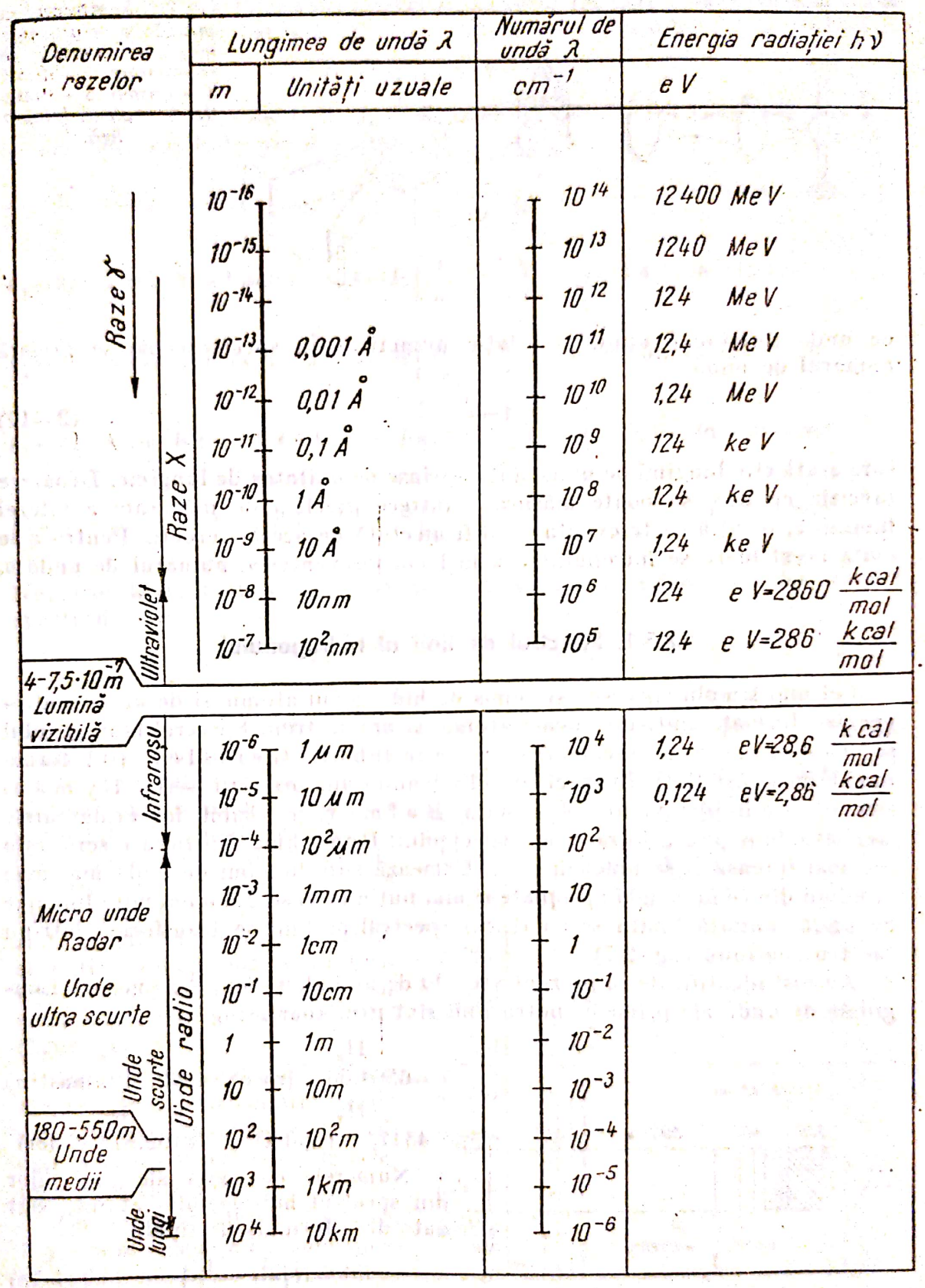


Fig. 2-5. Gama radiațiilor electromagnetice.

Scanned with OKEN Scanner

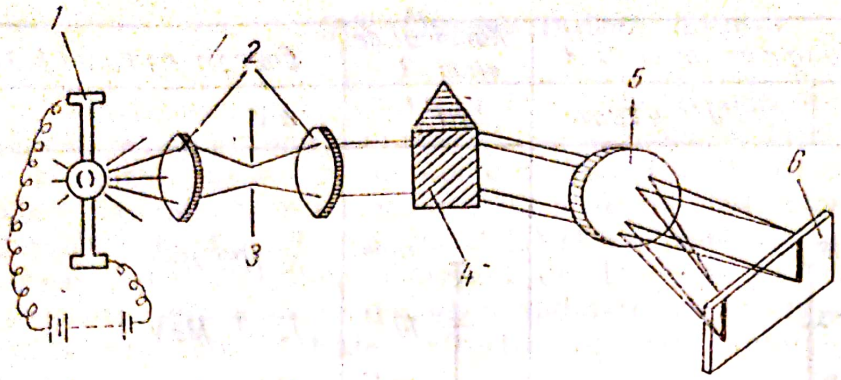


Fig. 2-6. Spectrograf cu prismă: 1 – arc electric, 2 – sistemul de condensare, 3 – fantă, 4 – prismă, 5 – obiectiv, 6 – placă fotografică.

de undă satisfac o anumită relaţie numerică. În spectroscopie se preferă numărul de undă

$$\bar{\nu}=\frac{1}{\lambda}=\frac{\nu}{c} \qquad (2-12)$$

care arată cîte lungimi de undă sînt cuprinse pe unitatea de lungime. Deoarece precizia cu care se poate măsura λ întrece precizia de măsurare a vitezei luminii c, rezultă că frecvenţa ν va fi afectată de aceeaşi eroare. Pentru a se evita acest lucru se întrebuinţează în locul frecvenţei ν, numărul de undă $\bar{\nu}$.

2.3.1. Spectrul de linii al hidrogenului

Cel mai simplu spectru este emis de hidrogenul atomic şi de atomi hidrogenoizi, formaţi dintr-un nucleu atomic şi un electron. Spectrul hidrogenului se poate obţine prin descărcări electrice în tuburi Geissler (sub forma unei lumini roşietice). În spectrul hidrogenului una din serii (seria Lyman) este situată în ultraviolet, alta (seria Balmer) în vizibil, iar următoarele trei serii, în regiunea infraroşie a spectrului. Prima linie din fiecare serie este cea mai intensă şi se notează cu α. Urmează spre lungimi de undă mai mici alte linii din ce în ce mai apropiate şi mai puţin intense. La o anumită lungime de undă, numită limita seriei (L.S.) spectrul de linii se transformă într-un spectru continuu (fig. 2-7).

Au fost identificate în prezent vreo 40 de linii ale seriei Balmer. Lungimile de undă ale primelor patru linii sînt următoarele:

H_α	H_β
λ=6564,66 Å (roşu)	4862,71 (albastru)
H_γ	H_δ
4341,71 (violet)	4102,91 (violet)

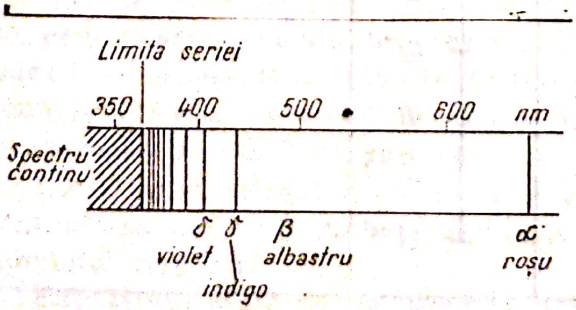


Fig. 2-7. Seria lui Balmer.

Numerele de undă ale radiaţiilor din spectrul hidrogenului atomic sînt date de o formulă de tipul:

$$\bar{\nu}=R\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \qquad (2-13)$$

în care n_1 și n_2 pot lua valori întregi și pozitive (n_2 este totdeauna mai mare decît n_1). R este o constantă, numită constanta lui Rydberg cu valoarea:

$$R = 1{,}096776 \cdot 10^7 \ \text{m}^{-1}$$

Dînd lui n_1 valorile 1, 2, 3, 4, 5 se obțin cele 5 serii spectrale care formează spectrul hidrogenului atomic:

$n_1=1$; seria Lyman: $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 2,3 \ldots$ în ultraviolet

$n_1=2$; seria Balmer: $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 3,4 \ldots$ în vizibil

$n_1=3$; seria Paschen: $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 4,5 \ldots$ în infraroșu

$n_1=4$; seria Brackett: $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 5,6 \ldots$ în infraroșu

$n_1=5$; seria Pfundt: $\bar{\nu} = R\left(\frac{1}{5^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$, $n_2 = 6,7 \ldots$ în infraroșu

Numărul de undă din fiecare serie poate fi obținut ca diferența a doi termeni spectrali:

$$T_1 = \frac{R}{n_1^2}, \quad T_2 = \frac{R}{n_2^2} \quad \text{iar} \quad \bar{\nu} = T_1 - T_2 \qquad (2-14)$$

dintre care primul este fix pentru o anumită serie. Pe măsură ce n_2 crește, numerele de undă ale radiațiilor unei serii, diferă tot mai puțin între ele, liniile se îndesesc. Cînd $n_2 = \infty$ numărul de undă ia valoarea termenului fix, numită limita seriei (L.S.). Dacă se reprezintă grafic termenii spectrali, se obține o diagramă Grotrian, în care se pot figura ușor seriile spectrale ale hidrogenului (figura 2—8).

De fapt în anul 1885 Balmer a descoperit empiric relația numărului de undă pentru vizibil, care a putut fi extinsă și la celelalte serii spectrale.

Cu excepția liniilor din seria Lyman, celelalte linii din spectrul hidrogenului sînt dubleți, formați prin juxtapunerea a cîte

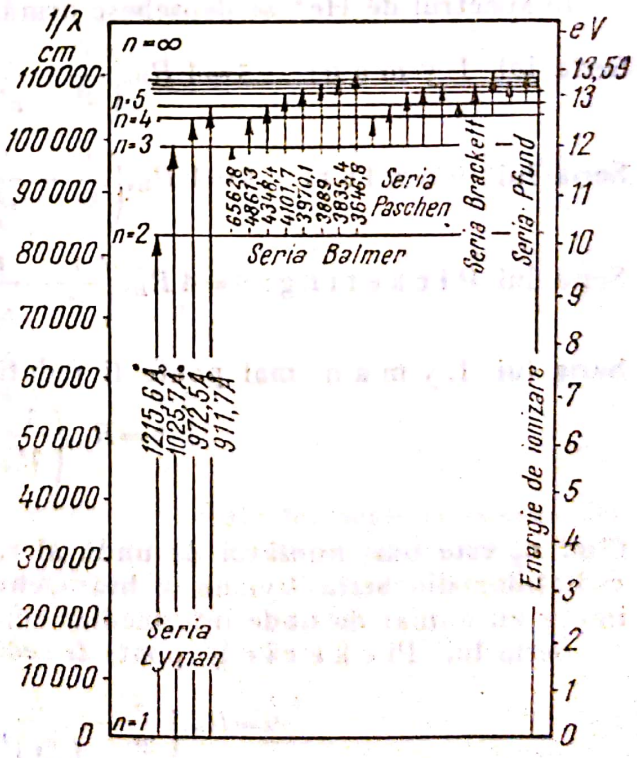


Fig. 2-8. Diagrama Grotrian.

două radiații, cu număr de undă foarte apropiat. La alte elemente radiațiile spectrale au o structură fină și mai complexă, putînd fi tripleți, sexteți etc. Structura fină a liniilor spectrale constituie baza experimentală a unor importante contribuții la dezvoltarea teoriei atomice moderne.

2.3.2. Spectrele atomilor mai grei

Spectrele de emisie ale altor gaze sau spectrele de flacără, arc și scînteie ale celor mai diferite elemente din sistemul periodic, au în esență tot o structură de linii, dar sînt mult mai complicate decît în cazul hidrogenului. În plus se observă o periodicitate a lor, în sensul asemănării spectrelor la elementele omoloage (spectrele metalelor alcaline au structuri asemănătoare). Spectrele se complică foarte mult la elementele cu valență mare. Astfel la fier, numărul liniilor din vizibil și ultraviolet atinge cîteva mii.

Prin descărcări electrice în heliul gazos se obține un spectru de linii complicat. O parte din radiații sînt emise de heliul simplu ionizat He^+, celelalte aparțin atomului neutru de heliu. Spectrul ionului He^+ are structură asemănătoare spectrului de hidrogen și constă din cîteva serii spectrale redate prin formula:

$$\bar{\nu}=4\,R_{He}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \qquad n_2>n_1 \qquad (2-15)$$

Constanta lui Rydberg are pentru heliu o valoare puțin diferită de cea pentru hidrogen:

$$R_{He}=1{,}09722\cdot 10^7\ \mathrm{m}^{-1}$$

În spectrul de He^+ se deosebesc următoarele serii:

Seria lui Lyman: $\bar{\nu}=4\,R_{He}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$; $n_2=3{,}4\ldots$ în ultraviolet

Seria lui Fowler: $\bar{\nu}=4\,R_{He}\left(\frac{1}{3^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$; $n_2=4{,}5\ldots$ în ultraviolet

Seria lui Pickering: $\bar{\nu}=4\,R_{He}\left(\frac{1}{4^2}-\frac{1}{n_2^2}\right)$; $n_2=5{,}6\ldots$ în vizibil

Seria lui Lyman mai poate fi redată prin formula echivalentă:

$$\bar{\nu}=R_{He}\left(\frac{1}{1^2}-\frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2}\right); \qquad n_2=3{,}4 \qquad (2-16)$$

Cînd n_2 este par, numărul de undă al radiațiilor este foarte apropiat de al radiațiilor din seria Lyman a hidrogenului; radiațiile pentru care n_2 este impar au număr de unde intermediar cuprins între două radiații consecutive.

Seria lui Pickering poate fi redată și ea prin formula echivalentă:

$$\bar{\nu}=R_{He}\left(\frac{1}{2^2}-\frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2}\right); \qquad n_2=5{,}6 \qquad (2-17)$$

Scanned with OKEN Scanner

din care se vede că jumătate din radiațiile seriei (pentru n_2 par) au numărul de unde apropiat de al radiațiilor din seria Balmer a hidrogenului. În figura 2-9 este redat spectrul de linii al hidrogenului (seria Balmer) alături de seria Pickering a heliului ionizat.

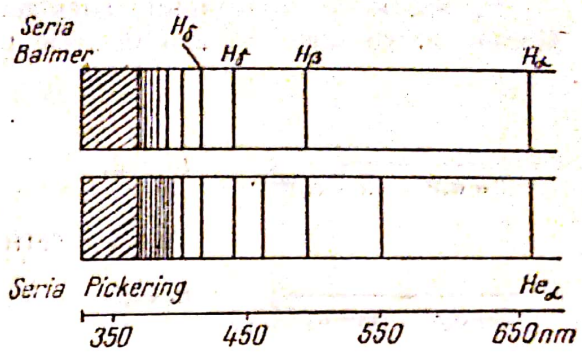


Fig. 2-9. Spectrul hidrogenului și heliului.

Ca și în spectrul hidrogenului, radiațiile din spectrul He^+ au o structură fină de dubleți. Despicarea liniilor spectrale crescînd proporțional cu Z^2 este în acest caz de 16 ori mai mare decît în spectrul hidrogenului.

Spectrele metalelor alcaline, monovalente ca și hidrogenul, se pot descrie prin formule analoage celei de tip Balmer, doar că în termenii spectrali intervin termeni de corecție. În afară de aceasta apar serii noi, care nu-și găsesc corespondentul în spectrul hidrogenului. Termenii spectrali în seriile spectrale ale alcalinelor, sînt de forma:

$$T=\frac{R}{(n+a)^2};\quad n=1,2\ldots \text{ iar } a \text{ este o corecție} \qquad (2-18)$$

Dacă se notează cu a_s, a_p, a_d, a_f etc., valorile constantei a, iar prin s, p, d, f, g ... termenii spectrali corespunzători, se pot folosi două moduri de notație:

$n=1$	$n=2$	$n=3$	$n=4$	$n=m$
$\frac{R}{(1+a_s)^2}$	$\frac{R}{(2+a_s)^2}$	$\frac{R}{(3+a_s)^2}$	$\frac{R}{(4+a_s)^2}\ldots$	$\frac{R}{(m+a_s)^2}$
	$\frac{R}{(2+a_p)^2}$	$\frac{R}{(3+a_p)^2}$	$\frac{R}{(4+a_p)^2}\ldots$	$\frac{R}{(m+a_p)^2}$
		$\frac{R}{(3+a_d)^2}$	$\frac{R}{(4+a_d)^2}\ldots$	$\frac{R}{(m+a_d)^2}$
			$\frac{R}{(4+a_f)^2}$	$\frac{R}{(m+a_f)^2}$
$1s$	$2s$	$3s$	$4s$	ms
	$2p$	$3p$	$4p$	mp
		$3d$	$4d$	md
			$4f$	mf

Experiența arată că la formarea seriilor spectrale termenii de același fel nu se combină între ei, ci termenii s se combină cu termenii p, termenii p numai cu termenii s sau d, iar termenii d numai cu p sau f, deci se combină numai termenii spectrali care diferă între ei cu $\pm$ o unitate.

Corecțiile a_s au pentru elementele alcaline valorile:

	Li	Na	K	Rb	Cs
a_s	−0,41	−1,37	−2,23	−3,2	−4,13

Pentru litiu, corecția a_p se reduce la 0,04, iar a_d, a_f ... tind la zero.

În vizibil și ultraviolet, spectrele elementelor alcaline prezintă următoarele patru serii, cu următoarele numere de unde:

Seria principală (*P*)

$$\bar{\nu}=\frac{R}{(2+a_s)^2}-\frac{R}{(m+a_p)^2};\qquad m=2,\ 3,\ 4\ \ldots;\ \bar{\nu}=(2s)-(m_p)\ \text{limita în UV}$$

A 2-a serie principală (*S*)

$$\bar{\nu}=\frac{R}{(2+a_p)^2}-\frac{R}{(m+a_s)^2};\qquad m=3,\ 4,\ 5\ \ldots;\ \bar{\nu}=(2p)-(m_s)\ \text{limita în vizibil}$$

Prima serie secundară (*D*)

$$\bar{\nu}=\frac{R}{(2+a_p)^2}-\frac{R}{(m+a_d)^2};\qquad m=3,\ 4,\ 5\ \ldots;\ \bar{\nu}=(2p)-(md)\ \text{limita în vizibil}$$

Seria Bergman (*F*)

$$\bar{\nu}=\frac{R}{(3+a_d)^2}-\frac{R}{(m+a_f)^2};\qquad m=4,\ 5,\ 6\ \ldots;\ \bar{\nu}=(3d)-(mf)\ \text{limita în vizibil}$$

În literatura engleză de specialitate, cele patru serii poartă denumirile: principală, sharp (fină), difuză, fundamentală. Simbolurile termenilor spectrali sînt date prin literele inițiale ale acestor denumiri. Uneori chiar seriile spectrale sînt desemnate prin majuscule: *P*, *S*, *D*, *F*.

De fapt radiațiile spectrale ale elementelor alcaline sînt multipleți. Despicarea liniilor spectrale este cu atît mai pronunțată, cu cît masa atomică a elementului este mai mare. Exceptînd termenii *s* care sînt simgleți, toți ceilalți sînt dubleți. Radiația galbenă a sodiului este un dublet din seria principală cu lungimile de undă de 5890,0 și 5895,9 Å.

Faptul că spectrele optice ale elementelor dintr-o grupă a sistemului periodic prezintă asemănări, diferind de cele ale grupelor vecine, arată că ele sînt proprietăți periodice ale elementelor, reflectînd variații periodice în structura straturilor electronice (exterioare) ale atomilor.

2.3.3. Excitarea atomilor prin bombardare cu electroni

Franck și Hertz în 1912 au arătat că atomii pot fi excitați și prin ciocnire cu electroni accelerați de un cîmp electric. Aparatul constă dintr-un tub (figura 2-10) prevăzut cu un filament incandescent *K* emițător de electroni și un electrod auxiliar *G*, o grilă de sîrmă încărcată pozitiv față de *K*, astfel că electronii emiși de catod să fie accelerați de diferența de potențial *V*, dintre catod și grilă.

Energia cinetică a electronilor este: $\frac{mv^2}{2}=e\cdot V$ unde: m și e reprezintă masa și sarcina electronilor (constante), iar v este viteza electronilor determinată de potențialul accelerator *V*. Tubul se umple cu gaz la presiune joasă (cu vapori de Hg sau de Na). Atîta timp cît electronii au energie cinetică joasă, datorită potențialului accelerator *V* ei trec de grilă, reușind să învingă potențialul de frînare al plăcii *P* și să stabilească în circuitul exterior un curent măsurat cu ajutorul unui galvanometru. Mărirea progresivă a potențialului *V*,

Scanned with OKEN Scanner

conduce la o creştere proporţională a curentului măsurat de galvanometru. Cînd potenţialul accelerator atinge o anumită valoare critică, electronii îşi pierd energia cinetică prin ciocnire cu atomii gazului şi nemai ajungînd la placa P, curentul măsurat de galvanometru, scade la zero. Mărind în continuare potenţialul V, electronii învinş din nou potenţialul de frînare, constatîndu-se iarăşi apariţia unui curent în circuitul exterior. Curentul creşte pînă se atinge o nouă valoare critică a potenţialului accelerator, la care electronii îşi pierd din nou energia.

Atomii excitaţi prin electroni de anumite energii fixe emit radiaţii luminoase. Aceste experienţe arată că nivelele energetice ale atomilor pot lua numai anumite valori fixe. Astfel în cazul atomilor de sodiu, potenţialul critic V (cel mai scăzut) este de 2,1 volţi, atomii excitaţi emiţînd linia galbenă cu $\lambda = 5890 - 5896$ Å. Maximele potenţialelor corespund emisiei de radiaţii cu anumite lungimi de undă (din ce în ce mai mici). Cînd potenţialul atinge 5,1 volţi curentul creşte brusc, iar peste acest potenţial, creşte continuu. Bombardaţi cu electroni de energie 5,1 eV, atomii de sodiu se ionizează. Ionii pozitivi spre deosebire de electroni sînt atraşi de placa negativă, provocînd astfel o creştere bruscă a curentului. Pe această cale se poate determina deci energia necesară expulzării electronilor din atomi (energia de ionizare).

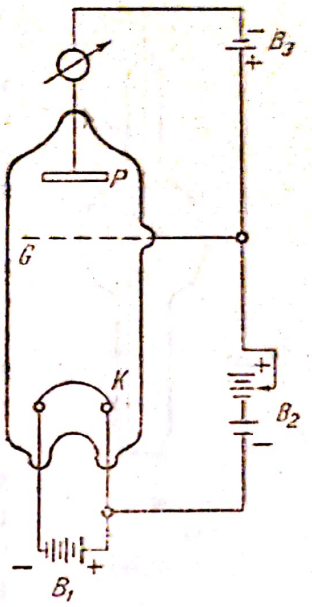


Fig. 2-10. Tub Franck şi Hertz: K — filament incandescent emiţător de electroni, G — grilă (electrod auxiliar încărcat pozitiv faţă de catodul K), P — placă cu un potenţial de frînare a electronilor, B_1 — baterie de încălzire, B_2 şi B_3 — baterii de alimentare.

În cazul atomilor de Hg, energia de excitare este de 4,9 eV corespunzătoare radiaţiei luminoase cu lungimea de undă de 2536 Å.

2.3.4. Spectrele de raze X ale elementelor

Descoperite în 1895 de Röentgen şi denumite iniţial raze X, razele Röentgen se pot obţine în tuburi Coolidge figura 2-11; în care catodul C (un filament de wolfram) emite electroni prin efect termoionic (încălzirea se face cu ajutorul bateriei B_1). Aplicînd tubului o tensiune electrică corespunzătoare, electronii emişi sînt accelerați, ajungînd cu viteză mare la anodul A (înclinat la 45°). Prin impactul electronilor iau naştere razele X, care se propagă de la anod în direcţia normală pe suprafaţa acestuia, trecînd prin peretele de sticlă al tubului.

Razele X sînt unde electromagnetice (cu lungime de undă cuprinsă între 0,1 — 1 Å), care se propagă cu viteza luminii. Spre deosebire de razele catodice, nu sînt deviate în cîmpuri electrice şi magnetice, impresionează plăcile fotografice, ionizează gazele şi provoacă fluorescenţa ecranelor de ZnS şi $Ba/Pt(CN)_6/$.

Razele X au lungimi de undă mici, din care cauză au o mare putere de pătrundere. Pe această proprietate se bazează aplicaţiile cunoscute ale razelor X.

Scanned with OKEN Scanner

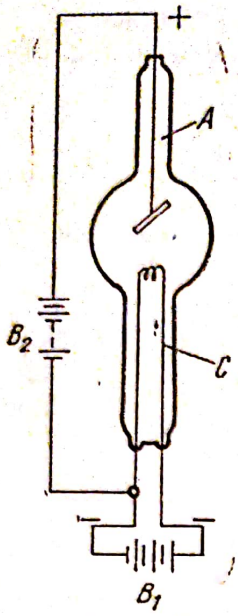


Fig. 2-11. Tub Coolidge: C – catod care emite electroni prin efect termoionic, A — anod inclinat la 45°, B_1 — baterie de încălzire, B_2 — baterie de alimentare.

Prin modificarea gradului de încălzire al filamentului se poate influența intensitatea razelor produse, iar prin variația tensiunii electrice anod-catod se modifică lungimea lor de undă. Cu cît tensiunea aplicată este mai mare, cu atît lungimea de undă este mai mică, iar razele X emise sînt mai penetrante.

Odată cu acest spectru X continuu ia naștere și un spectru de linii (discontinuu), format din radiații monocromatice. Ca și spectrele optice, spectrele X sînt formate din serii spectrale, spre deosebire însă de primele, acestea sînt mult mai simple, conținînd un număr restrîns de radiații.

Pentru a obține spectrul de raze X al unui element, se folosește un anod făcut din acest element sau o combinație a sa. La elementele ușoare se observă o singură serie de linii, numită seria K. La elementele mai grele apar și seriile L, M, N etc. Prima linie a fiecărei serii se notează cu α, celelalte cu β, γ etc., în ordinea descrescîndă a lungimilor de undă λ.

Dau naștere la spectre de raze X toate elementele cu număr atomic Z mai mare decît 11, afară de cele gazoase, din care nu se pot construi anozi solizi. Spectrele elementelor cu Z cuprins între 11—29 conțin numai seria K, cu creșterea lui Z apar și celelalte serii.

Pe cale empirică Moseley în 1913 a stabilit că pentru seria K, numărul de undă este dat de relația:

$$\bar{\nu}_K = R(Z - s_K)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right), \; n = 2, 3 \ldots, \qquad (2-19)$$

în care s_K se numește constantă de ecranare. Pentru $n=2$ se obține numărul de undă al radiației K_α, iar pentru $n=3$ al radiației K_β :

$$\bar{\nu}_{K_\alpha} = 0{,}75\ R(Z - s_K)^2; \quad \bar{\nu}_{K_\beta} = 0{,}88\ R(Z - s_K)^2$$

Scriind cele două ecuații sub o formă puțin diferită:

$$\sqrt{\frac{\bar{\nu}_{K_\alpha}}{0{,}75R}} = Z - s_K \quad \text{și} \quad \sqrt{\frac{\bar{\nu}_{K_\beta}}{0{,}88R}} = Z - s_K \qquad (2-20)$$

se observă că reprezentînd valorile radicalilor în funcție de numerele de ordine Z, trebuie să rezulte două drepte, din a căror intersecție cu axa absciselor, se determină s_K.

În figura 2-12 este redată o diagramă Moseley, iar pentru constanta de ecranare rezultă valoarea $s_K = 1$. Numerele de undă ale seriei K se pot scrie sub forma:

$$\bar{\nu}_K = R(Z-1)^2 \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2}\right) \qquad (2-21)$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de ecranare se poate obține și din valorile numerelor de undă, dacă se determină experimental frecvența radiației X.

$$s_K = Z - \sqrt{\frac{\bar{\nu}_{K\alpha}}{0{,}75\ R}} \qquad \text{sau}$$

$$s_K = Z - \sqrt{\frac{\bar{\nu}_{K\beta}}{0{,}88 R}} \qquad (2-22)$$

Și pe această cale, determinîndu-se valoarea radicalului la o serie de elemente cu Z diferit, valoarea medie a lui s_K este 1.

Numărul de undă al radiațiilor din seria L este dat de o ecuație asemănătoare:

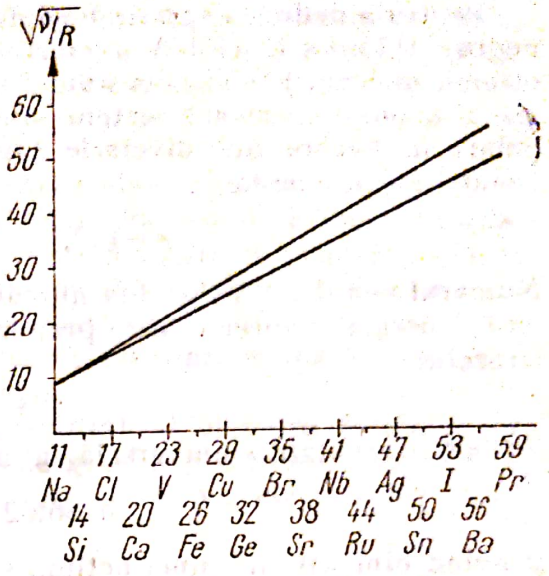


Fig. 2-12. Diagramă Moseley.

$$\bar{\nu}_L = R(Z - s_L)^2 \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2}\right), \qquad n = 3, 4 \ldots \qquad (2-23)$$

constanta de ecranare s_L fiind de data aceasta 7,4.

Astfel Moseley a stabilit că frecvența liniilor din spectrul de raze X este dependentă de numărul atomic Z al elementului din care este confecționat anodul, după relația:

$$\sqrt{\nu} = b(Z - a) \qquad (2-24)$$

unde a depinde de serie, iar b de linia din spectru.

În figura 2-13 este redată variația lui $\sqrt{\nu}$ pentru seriile K, L și M, în funcție de numărul atomic Z.

Reprezentarea lui $\sqrt{\nu}$ în funcție de masa atomică A dă o linie frîntă. În concluzie spectrele de raze X arată că Z reprezintă o constantă structurală a atomilor și nu numai un număr convențional din sistemul periodic.

Cum prin difuzia particulelor α de către nucleele atomice s-a arătat că Z reprezintă numărul de sarcini pozitive din nucleu, pentru ca atomii să fie neutri, Z indică și numărul electronilor din atom. Ceea ce deosebește spectrul de raze X de spectrul vizibil este faptul că nu prezintă periodicitate, ci variază monoton cu creșterea lui Z.

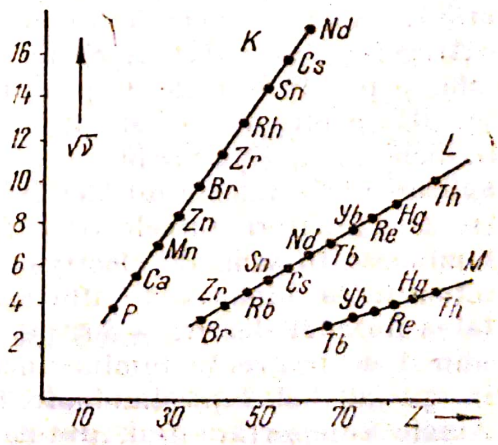


Fig. 2-13. Legea lui Moseley.

2.4. Teoria cuantică a atomului

Dacă teoria electromagnetică a luminii explică amănunțit fenomenele care au loc în cursul propagării luminii (și a altor radiații), ea dă greș atunci cînd este aplicată la emisia sau absorbția luminii de către corpuri.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a deduce expresia legii de distribuţie a energiei în spectrul corpului negru, Planck (1900) a emis ipoteza că energia sistemelor microfizice (atomi, molecule) poate lua numai valori discrete, perfect determinate. Energia ε a unui asemenea sistem microfizic (asimilat cu un oscilator armonic liniar) în fiecare din diversele sale stări, este un multiplu întreg al unei cuante ε° de energie:

$$\varepsilon = n\varepsilon^\circ, \qquad n = 0, 1, 2, \ldots \tag{2-25}$$

Numărul cuantic n poate lua numai valori întregi, pozitive, inclusiv valoarea zero. Energia cuantei ε° este proporţională cu frecvenţa ν de vibraţie a oscilatorului:

$$\varepsilon^\circ = h\nu \tag{2-26}$$

h fiind o constantă universală, numită constanta lui Planck:

$$h = 6{,}62 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

şi avînd dimensiunile unei acţiuni (energie, timp).

Energia E a unui mol de oscilatori armonici este dată de relaţia:

$$E = \mathcal{N} \cdot n \cdot h \cdot \nu \tag{2-27}$$

în care $\mathcal{N}$ este numărul lui Avogadro.

Trecerea oscilatorilor armonici microfizici dintr-o stare în alta se face prin salturi, cu emisia sau absorbţia unui număr întreg de cuante de energie. Dacă ε_1 şi ε_2 sînt valorile energiei oscilatorului în cele două stări — iniţială şi finală — iar n_1 şi n_2 numerele cuantice corespunzătoare, atunci pentru o trecere se poate scrie:

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = (n_2 - n_1) \quad \varepsilon^\circ = (n_2 - n_1)\ h\nu \tag{2-28}$$

diferenţa $n_2 - n_1 = n$ fiind tot un număr întreg.

După Planck deci energia radiaţiei nu este emisă (sau absorbită) în mod continuu şi nici nu este repartizată uniform în fasciculul emis, ci se află concentrată în cuante a căror mărime depinde de frecvenţa radiaţiei.

Fenomenul fotoelectric descoperit de Hertz în 1887, constă în producerea de electroni prin acţiunea luminii asupra metalelor. Cercetările au arătat existenţa unei limite inferioare a frecvenţei luminii, la care are loc extragerea din metal. Această frecvenţă limită ν_0 depinde de natura metalului şi poartă numele de prag fotoelectric. Pentru cele mai multe metale ν_0 se află în ultraviolet. Metalele alcaline prezintă însă efectul fotoelectric şi la iradiere cu lumina vizibilă sau chiar infraroşie. Efectul fotoelectric şi-a găsit aplicarea în celulele fotoelectrice, utilizate la măsurarea intensităţii luminoase şi ca traductori fotoelectrici (dispozitive capabile să transforme semnale luminoase în semnale electrice). Tot cercetările experimentale au arătat că intensitatea luminoasă influenţează numărul de electroni emişi — intensitatea fluxului electric — în timp ce viteza, respectiv energia acestora depinde numai de frecvenţa luminii incidente. Fenomenul fotoelectric este spontan, începe imediat după iluminare, într-un interval de timp mai mic decît 10^{-8} s. Aceste comportări n-au putut fi explicate cu ajutorul concepţiilor clasice despre natura luminii. După teoria clasică, energia luminoasă incidentă este

Scanned with OKEN Scanner

de sute de mii de ori mai mică decît energia cinetică a electronilor emişi. Pentru ca fenomenul să se producă, ar trebui ca energia luminoasă să se acumuleze într-un timp îndelungat de iradiere (zeci de zile). Energia luminoasă pare deci a fi concentrată în volume elementare foarte mici din spaţiu, constituind adevărate corpuscule luminoase.

Este meritul lui Einstein în 1905, care a elaborat teoria corpusculară a radiaţiei, după care lumina constă din cantităţi discrete de energie, numite cuante de lumină sau fotoni, de energie egală cu $h\nu$, care se propagă în linie dreaptă cu viteza luminii. Această teorie reprezintă o dezvoltare a teoriei lui Planck, despre cuantele de energie, reactualizînd astfel concepţia lui Newton despre natura corpusculară a luminii, cu conservarea frecvenţei ν, care reaminteşte natura ondulatorie a acesteia.

Considerînd emisia de electroni ca un rezultat al ciocnirii fotonilor de energie $h\nu$ cu electronii din metal, bilanţul energetic explică lucrul de extracţie $h\nu_0$ (şi pragul fotoelectric) precum şi energia cinetică a electronilor emişi $mv^2/2$, dependentă de frecvenţa ν.

$$h\nu = h\nu_0 + \frac{mv^2}{2} \qquad (2-29)$$

Verificarea experimentală a acestei ecuaţii de către Milikan a constituit o confirmare strălucită a concepţiei cuantice asupra luminii, permiţînd şi determinarea constantei h, pe o nouă cale. Exprimînd viteza electronilor în volţi (2—5):

$$\frac{mv^2}{2} = eV$$

bilanţul energetic se poate scrie sub forma:

$$h\nu = eV + h\nu_0 \quad \text{sau} \quad V = \frac{h(\nu - \nu_0)}{e} \qquad (2-30)$$

Dacă se reprezintă viteza electronilor exprimată în volţi în funcţie de frecvenţa radiaţiei incidente ν, se obţine o dreaptă cu panta h/e, din care se poate calcula constanta lui Planck.

După teoria ondulatorie, intensitatea este dată de pătratul amplitudinii undei, în timp ce după teoria cuantelor, intensitatea e dată de numărul cuantelor emise de sursă în unitatea de timp. Cele două concepţii radical diferite pot fi împăcate dacă prin pătratul amplitudinii undei se înţelege densitatea cuantelor (fotonilor). În concluzie lumina are o dublă natură, cuantică şi ondulatorie, energia radiaţiei fiind concentrată în cuante, dar repartizarea acestora respectă legile ondulatorii. Caracterul dualist al luminii poate fi sintetic prezentat, combinînd relaţiile lui Planck şi Einstein:

$$E = mc^2 = h\nu = hc/\lambda \qquad (2-31)$$

2.4.1. Modelul atomic al lui Bohr

Acumularea datelor experimentale referitoare la complexitatea structurii atomilor a condus la necesitatea elaborării unui model atomic modern, care să elimine contradicţiile prezentate de modelele anterioare, putînd explica

Scanned with OKEN Scanner

pe de-o parte stabilitatea edificiului atomic, iar pe de alta comportamentul acestuia la interacţia cu razele catodice, particulele α, radiaţiile electromagnetice etc.

Bohr, în 1913, reuşeşte să dea descrierea matematică a mişcării electronilor în jurul nucleului, deducînd pe această cale formula lui Balmer pentru spectrul atomului de hidrogen. Prin extinderea modelului său asupra atomilor mai grei, se explică atît spectrul de raze X, cît şi experienţele lui Franck şi Hertz.

Pentru a dezvolta modelul lui Rutherford asigurînd edificiului atomic o deplină stabilitate, Bohr introduce următoarele postulate:

— atomul poate exista numai în anumite stări energetice, bine determinate, numite stări staţionare, în care electronii parcurg traiectorii (orbite) staţionare, fără a absorbi sau iradia energie. Traiectoriile staţionare sînt selectate (din mulţimea traiectoriilor permise de mecanica clasică) aplicînd principii cuantice. Cu alte cuvinte şirul de energii pe care-l poate lua atomul, este cuantificat. Acest fapt este în deplină concordaţă cu datele experimentale prezentate, dar nu decurge din legile fizicii clasice;

— emisia sau absorbţia de energie radiantă are loc cînd atomul trece dintr-o stare staţionară în alta, prin saltul electronului de pe o traiectorie staţionară pe alta. Frecvenţa radiaţiei emise sau absorbite de atom este determinată de diferenţa energetică între cele două stări staţionare.

Valabilitatea acestor două postulate se poate verifica la atomii hidrogenoizi, pentru care calculele se efectuează cu exactitate.

Considerînd atomii hidrogenoizi formaţi dintr-un nucleu de sarcină pozitivă Ze şi un electron de sarcină e, care se mişcă pe o orbită circulară în jurul nucleului, pentru $Z=1$, sistemul reprezintă chiar atomul de hidrogen, pentru $Z=2$, atomul de heliu simplu ionizat He^+, pentru $Z=3$ atomul de litiu dublu ionizat Li^{++} etc. În primă aproximaţie, deoarece nucleul este mult mai greu decît electronul, mişcarea acestuia se poate neglija.

Experienţele de difuzie a particulelor α au arătat că legile electrostaticii se aplică în interiorul atomului. De aceea se consideră că forţa de atracţie electrostatică exercitată de nucleu asupra electronului este echilibrată de forţa centrifugă, datorită rotaţiei acestuia în jurul nucleului:

$$\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r^2}=\frac{mv^2}{r} \text{ sau } \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}=mv^2r \qquad (2-32)$$

Selectarea orbitelor circulare se face aplicînd condiţia de cuantificare pentru sistemul microfizic, asimilat cu un oscilator armonic liniar. Oscilatorul liniar, dispune de un singur grad de libertate, coordonata de poziţie q, care la rîndul ei este determinată prin unghiul de rotaţie φ.

Primul postulat al lui Bohr admite că sînt permise numai acele orbite, pentru care momentul cinetic de rotaţie p, este cuantificat:

$$\oint p_\varphi \, d\varphi = mvr \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi mvr = nh \qquad (2-33)$$

respectiv:

$$mvr = nh/2\pi \qquad (2-34)$$

Ridicînd la pătrat relaţia (2—34) şi împărţind prin relaţia (2—32) se obţine

pentru valoarea unei raze permise r_n:

$$r_n = \frac{n^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m Z e^2} \qquad (2-35)$$

Înlocuind în această expresie n cu 1, 2, 3 ... obținem razele diferitelor orbite permise electronului în atomul de hidrogen. Primele trei orbite permise au razele:

$$r_1 = 0{,}532 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad r_2 = 2{,}12 \cdot 10^{-10} \text{ m}; \quad r_3 = 4{,}76 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

raportul $r_1 : r_2 : r_3$ fiind de $1 : 4 : 9 = 1 : 2^2 : 3^2$

Orbita cu cea mai mică rază r_1 corespunde energiei E_1 (starea fundamentală). Cînd un electron excitat sare de pe orbita cu $n=2$ și E_2 înapoi pe orbita cu $n=1$ și E_1, el emite o cuantă cu energia:

$$E_2 - E_1 = h\nu \qquad (2-36)$$

O cuantă cu energie egală este absorbită la trecerea electronului de pe orbita cu $n=1$ pe orbita cu $n=2$. Frecvența ν emisă sau absorbită în aceste tranziții electronice corespunde liniei α din seria Lyman.

Marele succes al teoriei lui Bohr constă în posibilitatea pe care o oferă de a calcula frecvențele liniilor spectrale ale atomului de hidrogen. Pentru aceasta se calculează energia sistemului însumînd energia cinetică și cea potențială:

$$E_{tot} = E_c + E_p = \frac{mv^2}{2} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2-37)$$

Ținînd seama de relația (2—32) rezultă pentru energie:

$$E_{tot} = \frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r} = -\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0 r} \qquad (2-38)$$

Energia totală a hidrogenului este jumătate din energia sa potențială. Introducînd în expresia energiei (2—38) valoarea razei din (2—35) se obține:

$$E = -\frac{mZ^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 n^2 h^2} \qquad (2-39)$$

Ca și la oscilatorul armonic, energia hidrogenoidului nu poate lua decît un șir de valori discrete (fireşte deosebite de ale oscilatorului). Energia oscilatorului în stare fundamentală are valoare minimă și crește pe traiectoriile îndepărtate de nucleu, odată cu numărul cuantic n. În stare fundamentală hidrogenoidul are cea mai mare stabilitate. Frecvența unei radiații emise la saltul electronului de pe o orbită mai exterioară pe una interioară va fi deci:

$$\nu = \frac{mZ^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^3}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2 > n_1 \qquad (2-40)$$

Frecvența radiației astfel emisă diferă complet de frecvența mecanică pe care electronul o datorează vitezei sale unghiulare ω:

$$\nu_{mec} = \frac{\omega}{2\pi} \qquad (2-41)$$

Acest rezultat în contradicție cu electrodinamica clasică derivă din originalitatea postulatului cuantificării momentului cinetic. Numărul de undă $\bar{\nu}$ al radiației emise va fi:

$$\bar{\nu}=\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2>n_1 \qquad (2-42)$$

care pentru hidrogen ($Z=1$) devine:

$$\bar{\nu}=\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2>n_1 \qquad (2-43)$$

Dacă se notează constantele: $\frac{me^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}=R$

se ajunge la formula spectrală a hidrogenului, dedusă empiric:

$$\bar{\nu}=R\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right), \quad n_2>n_1 \qquad (2-13)$$

Inlocuind în expresia lui R, mărimile m, e, c, h, ε_0 prin valorile lor, rezultă:

$$R=1{,}09737\cdot10^7\ \mathrm{m}^{-1}$$

o valoare foarte apropiată de constanta lui Rydberg $1{,}09677\cdot10^7\ \mathrm{m}^{-1}$, avînd în vedere erorile care afectează mărimile microfizice m, e, h.

Se regăsesc astfel formulele seriilor spectrale Lyman, Balmer etc., alături de explicația lor.

În figura 2-14 este redat mecanismul emisiei celor cinci serii din spectrul hidrogenului (prin tranzițiile electronului).

Diferența dintre energia hidrogenoidului cînd electronul scapă de atracția nucleului $E\infty$ ($r=\infty$, $n=\infty$) și energia sa fundamentală E_1 ($n=1$) reprezintă energia de ionizare a atomului (spectrul devine continuu)

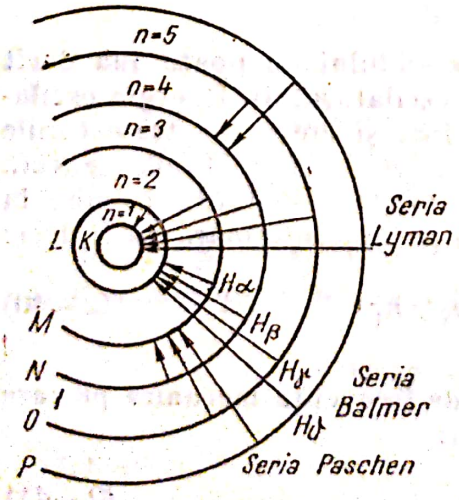


Fig. 2-14. Spectrul hidrogenului.

$$E_i=E_\infty-E_1=\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}=chR \qquad (2-44)$$

Relația (2—44) arată legătura între energia unui nivel și termenul spectral corespunzător:

$$E_n=\frac{Rch}{n^2} \qquad (2-45)$$

Pentru hidrogen ($Z=1$) energia de ionizare este egală cu 13,6 eV (valoare care s-a măsurat prin experiențele lui Franck-Hertz).

În cazul heliului simplu ionizat ($Z=2$)

ecuația devine:

$$\tilde{\nu}=4R\left(\frac{1}{n_1^2}-\frac{1}{n_2^2}\right) \text{ sau } \tilde{\nu}=R\left[\frac{1}{\left(\frac{n^1}{2}\right)^2}-\frac{1}{\left(\frac{n_2}{2}\right)^2}\right] \qquad (2-15)$$

Punînd succesiv: $n_1=2$, $n_2=3,4\ldots$, $n_1=3$, $n_2=4,5\ldots$, $n_1=4$, $n_2=5,6\ldots$ se regăsesc seriile din spectrul heliului: Lyman, Fowler, Pickering.

În același fel se obțin seriile din spectrul litiului dublu ionizat Li^{++}, al magneziului triplu ionizat Mg^{+++} ș.a.m.d. Datele experimentale spectroscopice confirmă prevederile teoriei.

Experiența a arătat că constanta lui Rydberg din formula spectrală a hidrogenului nu este identică cu cea din formula spectrală a heliului. Această diferență se explică dacă se ține seama că nucleul hidrogenoizilor nu este imobil așa cum s-a presupus, ci se mișcă împreună cu electronul în jurul centrului comun de greutate.

Dacă notăm cu M și m masa nucleului și a electronului, expresia:

$$\frac{mM}{M+m}=\mu \qquad (2-46)$$

reprezintă așa-numita masă redusă a sistemului. Ecuațiile deduse își păstrează valabilitatea, cu condiția ca în locul masei m să se introducă masa redusă μ. Constanta lui Rydberg ia pentru hidrogen valoarea:

$$R_H=\frac{e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\cdot\frac{mM_H}{M_H+m}=\frac{e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\cdot\frac{1}{1+\frac{m}{M_H}}=1{,}09677\cdot10^7\ \mathrm{m^{-1}} \qquad (2-47)$$

iar pentru heliu, valoarea diferită:

$$R_{He}=\frac{e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\cdot\frac{mM_{He}}{M_{He}+m}=\frac{e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c}\cdot\frac{1}{1+\frac{m}{M_{He}}} \qquad (2-48)$$

Notînd cu $R\infty$ valoarea constantei pentru $M=\infty$ rezultă:

$$R\infty=\frac{e^4}{8\varepsilon_0^2h^3c} \quad \text{și} \qquad (2-49)$$

$$R_H=R\infty\frac{1}{1+\frac{m}{M_H}} \text{ respectiv } R_{He}=R\infty\frac{1}{1+\frac{m}{M_{He}}} \qquad (2-50)$$

Raportul între cele două constante R_H: R_{He} este subunitar, așa cum s-a constatat și experimental. Pentru toți ceilalți hidrogenoizi, constanta lui Rydberg este mai mică decît $R\infty$ și mai mare decît R_H. Expresia constantei $R\infty$ servește la calculul constantei lui Planck, h conducînd la valoarea cunoscută.

Constantele R_H și R_{He} fiind cunoscute cu mare exactitate, pe această cale s-a putut regăsi valoarea raportului între masa electronului și a atomului de hidrogen 1 : 1836.

Teoria cuantică a atomului permite să se explice cantitativ experiențele lui Franck și Hertz, care demonstrează existența nivelelor ener-

Scanned with OKEN Scanner

getice cuantificate la atomi. Potențialul critic de excitare al atomilor de sodiu fiind 2,1 volți, se găsește pentru radiația galbenă a sodiului:

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{e \cdot V} = \frac{6{,}62 \cdot 10^{-34} J \cdot s \cdot 3 \cdot 10^{8}\, ms^{-1}}{2{,}1 \cdot 1{,}6 \cdot 10^{-19} C \cdot J/C} \cong 6 \cdot 10^{-7} m \cong 6000\ \text{Å}$$

La fel se poate calcula energia de ionizare.

2.4.2. Generalități asupra numerelor cuantice

Numărul cuantic principal, n, care a apărut în modelul atomic al lui B o h r, are un rol esențial în descrierea atomului de H și a spectrelor optice și de raze X. Totuși el s-a arătat insuficient pentru a descrie complexitatea spectrelor și a nivelelor energetice la atomii mai complicați, cu mai mulți electroni.

Studiind spectrele elementelor mai grele, se constată că ele sînt formate din mai multe linii, decît prevede teoria lui B o h r.

A. S o m m e r f e l d (1915) a explicat structura fină a liniilor spectrale la atomii superiori, admițînd că electronul se mișcă pe o elipsă pentru a cărei caracterizare sînt necesari 2 parametri: n și K. Se ține cont astfel de excentricitatea elipselor, nucleul aflîndu-se într-unul din focarele ei. Posibilitatea mișcării electronului pe o orbită eliptică mărește numărul stărilor cuantificate. Pentru un nivel energetic dat, caracterizat de n, vor fi diferite subnivele, după valorile lui K (numărul cuantic azimutal sau secundar). Energia acestor subnivele este aceeași, fiind definită de numărul cuantic principal n. Nivelele energetice care conțin mai multe subnivele de aceeași energie se numesc degenerate.

Cantitatea de mișcare a electronului pe o orbită eliptică (sau impulsul) se poate descompune în două componente, una după raza vectoare r și alta perpendiculară pe aceasta (după azimutul φ). Sînt necesare deci două condiții de cuantificare, una pentru momentul cinetic azimutal și alta pentru cel radial:

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = n_\varphi h \quad \text{și} \quad \int_{r\ min}^{r\ max} p_r dr = n_r h \qquad (2-51)$$

unde n_φ și n_r sînt: numărul cuantic azimutal și radial. Întrucît periodicitatea este concomitentă pentru φ și r, se scrie

$$\oint (p_\varphi d\varphi + p_r dr) = (n_\varphi + n_r) h = nh \qquad (2-52)$$

unde $n = n_\varphi + n_r$ este numărul cuantic principal.

Pentru cazul forțelor centrale impulsul azimutal este constant, se poate deci scoate de sub integrală, obținîndu-se

$$p_\varphi = mvr = n_\varphi \frac{h}{2\pi} = Kh \quad \text{unde} \quad n_\varphi = K \quad \text{și} \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}$$

K fiind numărul cuantic secundar, care definește semiaxa mică și impulsul azimutal, după cum se vede din ecuație, respectiv momentul cinetic.

Scanned with OKEN Scanner

Se știe că elipsa este descrisă de doi parametrii, semiaxa mare a și semiaxa mică b. Calculele pentru modelul lui S o m m e r f e l d, conduc la o serie de concluzii valoroase:

— Energia totală a orbitei eliptice este funcție de semiaxa mare și, la fel ca în cazul orbitei circulare, depinde de rază:

$$E_{tot} = \frac{me^4Z^2}{8\varepsilon_0^2 h^2 (n_\varphi + n_r)^2} \qquad (2-53)$$

— Semiaxa mare depinde numai de numărul cuantic principal:

$$a = \frac{(n_r + n_\varphi)^2 h^2 \varepsilon_0}{\pi m Z e^2} \qquad (2-54)$$

— Numărul cuantic azimutal n_φ respectiv K determină semiaxa mică și excentricitatea elipsei, astfel încît este valabilă relația:

$$\frac{a}{b} = \frac{n}{K} \quad (K \neq 0) \qquad (2-55)$$

Pentru cazul cînd $n=K$ și $b=a$, traectoria este un cerc. Pentru diferitele valori ale lui $K \neq n$, traiectoriile sînt elipse ($K=1, 2, 3 \ldots n-1$).

În figura 2-15 sînt redate orbitele posibile pentru $n=3$ și anume $K=3$, $K=2$ și $K=1$. La orbitele eliptice, viteza cu care se mișcă electronul, variază periodic și anume, ea este maximă la periheliu (în apropierea nucleului) și minimă la afeliu. Deoarece viteza cu care se mișcă electronul este considerabilă $\simeq 2200$ km/sec, conform principiului relativității restrînse al lui Einstein, variază și masa electronului, crescînd la periheliu și micșorîndu-se la afeliu. Din această cauză orbitele eliptice nu se închid și elipsa execută o mișcare de precesie în jurul nucleului, sub formă de rozetă (figura 2-16). Fiecare orbită suferă astfel o corecție relativistă care explică structura fină a liniilor spectrale chiar în cazul hidrogenului. Deoarece K nu poate fi nul, elipsa neputîndu-se transforma într-o dreaptă ce traversează nucleul, rezultă că și momentul cinetic trebuie să fie diferit de zero, pentru toate stările atomului. Această concluzie a fost infirmată de experiență, care arată că sînt și orbite electronice care au moment cinetic nul, de aceea s-a introdus un alt număr cuantic secundar, orbital l, care cuantifică momentul cinetic al electronului: $l=K-1$. Acest număr cuantic poate lua valori de la 0 pînă la $n-1$.

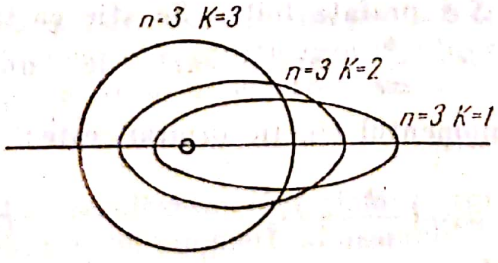


Fig. 2-15. Modelul lui S o m m e r f e l d.

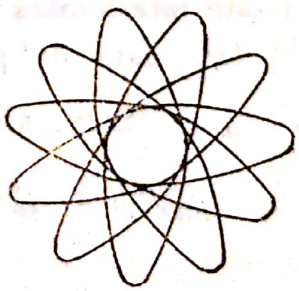


Fig. 2-16. Mișcarea de precesie a orbitei eliptice.

Scanned with OKEN Scanner

Momentul cinetic orbital ia valori care sînt multiplii întregi ai unității de impuls:

$$p_l = mvr = l\frac{h}{2\pi} \qquad (2-56)$$

Fiecărei valori ale lui n, îi corespund n valori pentru l.

Diferitele subnivele corespunzătoare lui l se notează astfel:

$l=0$ subnivel s, $l=2$ subnivel d

$l=1$ subnivel p, $l=3$ subnivel f

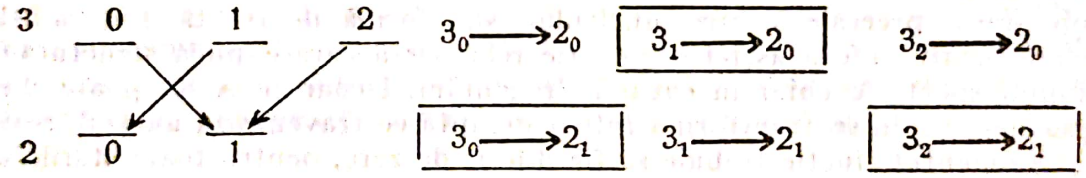
Deci primul nivel energetic $K(n=1)$ are un subnivel $s(l=0)$. Nivelul $L(n=2)$ are două subnivele : $s(l=0)$ şi $p(l=1)$ etc.

Deoarece momentul cinetic orbital este o mărime vectorială, în timp ce acţiunea h este scalară şi numărul cuantic l orbital este un vector.

La atomul de hidrogen, cîmpul coulombian nefiind perturbat, toate subnivelele corespunzătoare unui anumit n, au aceeaşi energie (degenerare). La atomii superiori însă, sarcina nucleului este ecranată de electronii interiori, ceea ce duce la separarea nivelelor energetice, pentru diferitele valori ale lui l. Se ridică astfel degenerarea, ceea ce explică structura fină a liniilor spectrale, diferitele subnivele avînd energii diferite.

Astfel existenţa orbitelor eliptice măreşte numărul stărilor energetice cuantificate ale sistemului atomic.

Deoarece în spectru nu se regăsesc toate liniile corespunzătoare tranziţiilor posibile între nivelele energetice, pentru concordanţa cu experienţa s-au introdus reguli de selecţie, de interdicţie a tranziţiilor. Sînt permise numai tranziţiile în care $\Delta l = \pm 1$. Astfel de pe 3_l pe 2_l sînt posibile tranziţiile:



Constatarea că prin introducerea atomilor în cîmpuri magnetice, se produce o multiplicare a liniilor spectrale (Efectul Zeeman) a determinat introducerea unui nou număr cuantic magnetic.

Mişcarea electronului pe orbită dă naştere unui curent circular, care este echivalent cu o foiţă magnetică al cărui moment magnetic orbital $\mu_l = iS$ unde i este intensitatea curentului şi S suprafaţa foiţei. Se ştie că intensitatea i este dată de produsul: $i = \nu e = \frac{ve}{2\pi r}$ iar $S = \pi r^2$ de unde se obţine: $\mu_l = \frac{vre}{2}$ (2—57). Ştiind că momentul cinetic orbital este:

$$mvr = l\frac{h}{2\pi}, \text{ se obţine pentru } \mu_l = l\frac{eh}{4\pi m} = l\mu_0 \qquad (2-58)$$

unde $\mu_0 = \frac{eh}{4\pi m} = 9{,}27 \cdot 10^{-24}\ \text{Am}^2$ (2—59)

este magnetonul Bohr-Procopiu (1912).

Într-un cîmp magnetic omogen, un mic magnet se orientează paralel cu direcţia cîmpului. Dar dacă magnetul are pe lîngă momentul magnetic şi unul cinetic, va efectua o mişcare de precesie în jurul direcţiilor liniilor de forţă ale cîmpului magnetic (figura 2-17).

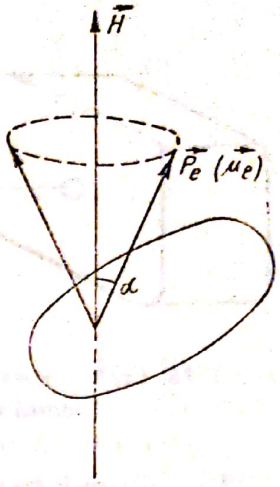


Fig. 2-17. Precesia axei orbitei.

Cuantificarea în spaţiu impune ca proiecţia momentului orbital pe direcţia liniilor de forţă ale cîmpului magnetic, să fie un multiplu de $h/2\pi$ respectiv proiecţia momentului magnetic μ_l pe direcţia lui H să fie un multiplu de μ_0:

$$\mu_H = m\mu_0 = \mu_l \cos\alpha = l\mu_0 \cos\alpha \text{ de aici: } m = l\cos\alpha \quad (2-60)$$

unde m este numărul cuantic magnetic.

Pentru $l=0$ şi $m=0$; pentru $l=1$; $m=1, 0, -1$

Numărul cuantic magnetic m, poate lua valori de la $-l$ pînă la $+l$, trecînd prin valoarea 0, adică în cîmp magnetic, fiecare subnivel l se scindează în $2l+1$ nivele energetice (care în absenţa cîmpului erau degenerate). Între aceste subnivele se fac tranziţii electronice, tot pe baza unor reguli de selecţie: $\Delta m = \pm 1$ sau 0.

Cuantificarea în spaţiu, explică deci scindarea suplimentară a liniilor spectrale în cîmpuri magnetice (efectul Zeeman — 1889) sau electrice (efectul Stark —1910).

Pentru a explica faptul că atomul de hidrogen în stare fundamentală ($l=0$, $m=0$) are un moment magnetic diferit de zero, s-a admis că electronul, independent de mişcarea sa pe orbită, are şi o mişcare de rotaţie în jurul axei proprii, care duce la apariţia unui flux magnetic de-a lungul axei de rotaţie. Această mişcare de rotaţie a fost numită spin (de la *to spin* — a *toarce*). Electronul se comportă deci ca un magnet minuscul, posedînd 2 poli (nord şi sud). Deci electronii din atomi tind să se orienteze într-un cîmp magnetic exterior, fie în sensul cîmpului, fie invers. Momentul cinetic de spin al electronului este fie 1/2 fie — 1/2 din unitatea momentului cinetic ($h/2\pi$), unde $\pm 1/2 = s$ este numărul cuantic de spin.

Deci electronii posedă un moment cinetic orbital şi unul de spin, care se pot cupla vectorial:

$$p_j = (l+s)h/2\pi = jh/2\pi \quad \text{unde} \quad j = l+s \quad (2-61)$$

se numeşte număr cuantic intern.

Mişcarea de spin a electronului dă naştere unui moment magnetic de spin: $\mu_s = 2s\mu_0$, deoarece μ_s, nu poate fi fracţiuni de μ_0 (anomalia de spin).

Momentul magnetic orbital, plus momentul magnetic de spin, dau momentul magnetic total al electronului μ_j:

$$\mu_j = \mu_l + \mu_s \quad (2-62)$$

Iar rezultanta vectorială a tuturor momentelor magnetice electronice, dă momentul magnetic al atomului.

C. Stern şi W. Gerlach (1921) trecînd un flux de atomi de Ag printr-un cîmp magnetic neomogen (figura 2-18), observă pe o placă fotografică, scindarea fasciculului, în două. Deoarece la Ag, $l=0$ şi deci $\mu_l=0$, rezultă că momentul magnetic, se datoreşte spinului: $\mu_j = \mu_s$.

Scanned with OKEN Scanner

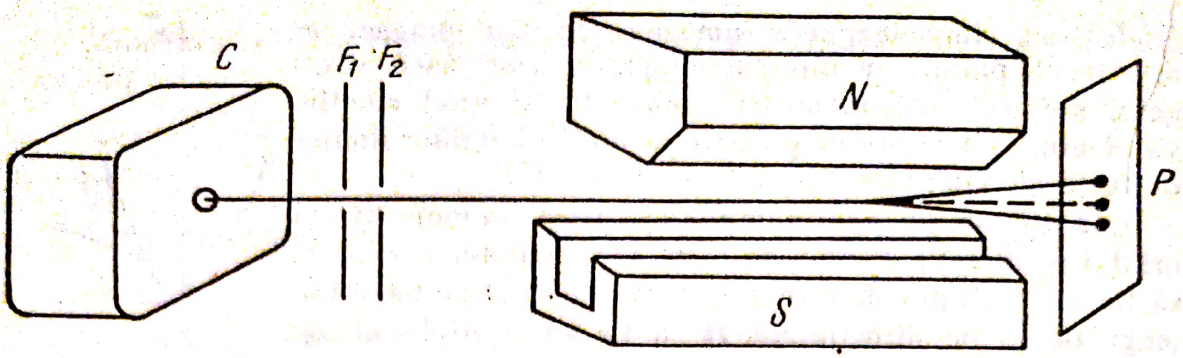


Fig. 2-18. Experiențele lui Stern și Gerlach: C – sursă de atomi de Ag, F_1 și F_2 – fante pentru delimitarea fasciculului de atomi, P — placă fotografică.

La atomii cu mai mulți electroni se adună numerele cuantice orbitale l ale diferiților electroni, pentru a da numărul cuantic orbital total L al atomului:

$$L=l_1+l_2+\ldots \qquad (2-63)$$

și cele de spin, pentru a da numărul cuantic de spin total S al atomului:

$$S=s_1+s_2+\ldots \qquad (2-64)$$

S poate lua valori mai mari decît 1/2 (1,3/2,2,...).

Prin însumarea lui L cu S se obține numărul cuantic intern total al atomului

$$J=L+S \qquad (2-65)$$

care poate lua pentru același L mai mult decît două valori, deci multiplicitatea nivelelor — și a liniilor spectrale — va fi mai mare. Astfel la heliu, sau la metalele grupei a II-a, apar în spectru *tripleți*, la cele ale grupei a III-a — *cuadrupleți* etc.

Starea atomilor se notează de obicei scriind cu literă mare valoarea corespunzătoare a lui L și notînd în fața lui numărul n, iar ca indice valorile lui J. Se mai indică în partea superioară și multiplicitatea. Astfel atomul care are pe ultima orbită un electron cu: $n=3$, $l=1$ și $j=3/2$ (multiplicitatea fiind deci 2) va fi în starea:

$$3^2P_{3/2}$$

2.4.3. Explicarea spectrelor elementelor alcaline

Asemănarea dintre spectrele metalelor alcaline și spectrul hidrogenului sugerează ideea că și emisia acestora se poate raporta la un singur electron, deși în acești atomi există mai mulți electroni. Electronul căruia elementele alcaline îi datoresc însușirile spectrale este numit electron luminos. Să presupunem că din cei Z electroni ai atomului, $Z-1$ sînt mai apropiați de nucleu formînd cu acesta o unitate — cîmpul atomic — în jurul căreia se descrie traiectoria electronului luminos. În aceste condiții, electronul se mișcă într-un cîmp electric efectiv diferit de cel anterior, astfel că la potențialul coulombian se adaugă termeni de corecție. În expresia energiei intervine un număr cuantic

secundar K^x corectat:

$$E = -\frac{Rhc}{(n_r + K^x)^2} = -\frac{Rhc}{n^{x2}} = -\frac{Rhc}{(n+a)^2} \qquad (2-66)$$

unde n^x este un număr cuantic corectat prin corecția a.

Corelația între valorile numărului cuantic secundar K și corecția a, a fost stabilită de Sommerfeld:

pentru $K=1$	$K=2$	$K=3$	$K=4$
a_s	a_p	a_d	a_f

Corecția a crește în valoare absolută cînd numărul cuantic K scade. Pentru valoarea minimă a lui $K=1$ corespund elipsele cele mai deformate. Cu cît crește K, corecția scade și traiectoriile electronului se apropie de cercuri.

În cazul atomilor metalelor alcaline, s-a ridicat degenerarea, diferitele subnivele K, avînd energii diferite.

Seria principală se datorește tranzițiilor electronului luminos de pe subnivelele p superioare pe subnivelul s fundamental.

Seria a II-a principală (fină) corespunde tranzițiilor de pe subnivelele s superioare, pe primul subnivel, p liber.

Seria difuză este formată prin tranzițiile electronului de pe subnivelele d pe subnivelele p.

Seria fundamentală se datorește tranzițiilor electronului de pe subnivelele f pe subnivelele d.

În seriile spectrale ale metalelor alcaline se respectă regula de selecție $\Delta l = \pm 1$. Spre deosebire de atomul de hidrogen, în cazul alcalinelor se obțin serii diferite prin tranziții care au loc între subnivelele unui anumit nivel, datorită ridicării degenerării. Toate seriile spectrale ale metalelor alcaline sînt compuse din dubleți.

2.4.4. Explicarea spectrelor de raze X ale elementelor

Simplitatea și caracterul monoton al spectrelor de raze X indică faptul că aceste radiații iau naștere în straturile interioare ale atomului. Explicația mecanismului de producere a acestei radiații a fost dată de Kossel, pe baza teoriei lui Bohr. Astfel se presupune, că prin bombardarea cu electroni rapizi a anodului are loc o ionizare internă a atomilor acestuia. Pentru aceasta energia electronilor trebuie să îndeplinească condiția:

$$eV \geqslant \frac{RchZ^{x2}}{n^2} \qquad (2-67)$$

Locul rămas liber prin ionizare va fi ocupat cu un electron de pe un strat superior, odată cu emisia unui foton X. Să presupunem că a fost expulzat un electron de pe nivelul $K(n=1)$. Locul acestuia va fi ocupat fie de un electron din stratul $L(n=2)$ cînd se emite linia K_α, fie, cu o probabilitate mai mică, de un electron din stratul $M(n=3)$ cu emisia liniei K_β ș.a.m.d. Toate tranzițiile de pe nivelele superioare pe stratul K, duc la liniile ce alcătuiesc seria K din spectrul de raze X. În același mod rezultă și celelalte serii care alcătuiesc spectrul de raze X caracteristic.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza acestui mecanism propus de K o s s e l, se poate deduce expresia legii lui M o s e l e y, pornind de la teoria lui B o h r. Energia cuantei $K\alpha$ emise va fi:

$$E = h\nu = Rch(Z - S_{K\alpha})^2 \left[\frac{1}{l^2} - \frac{1}{2^2}\right] \qquad (2-68)$$

respectiv:

$$\bar{\nu}_{K_\alpha} = \frac{3}{4} R(Z - s_{K_\alpha})^2 \text{ sau } \sqrt{\bar{\nu}_{K_\alpha}} = \sqrt{0{,}75\, R}(Z - s_{K_\alpha}),$$

s_{K_α} reprezintă constanta de ecranare, care are valoarea 1.

Expresia $(Z-1)^2$ comparată cu Z^2 din ecuația similară hidrogenoidului, indică faptul că în afară de electronul căruia i se datorește procesul de emisie X, mai există în stratul K un electron în jurul nucleului, care ecranează (micșorează) sarcina Z, a acestuia. Bineînțeles că constanta de ecranare are valori diferite pentru diferitele serii spectrale.

2.5. Elemente de mecanică cuantică

Contradicția aparentă între caracterul corpuscular și ondulator al naturii luminii, l-a făcut pe de B r o g l i e (1924) să extindă dualitatea undă-corpuscul întîlnită la lumină, asupra electronului și a celorlalte microparticule. O particulă în mișcare trebuie deci să posede „o lungime de undă" și aceasta să varieze cu energia sa. Pornind de la relația (2—31) care leagă proprietatea ondulatorie (λ) de cea specifică fotonului (mc), de B r o g l i e admite că ea trebuie să fie valabilă pentru orice particulă de masă m și viteza v:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \qquad (2-69)$$

După cum se vede cu cît masa și viteza sînt mai mari, cu atît lungimea de undă va fi mai mică.

Pentru ca într-un sistem vibrator circulator cu raza r (un electron mișcîndu-se pe o traiectorie circulară) să poată lua naștere o undă staționară, perimetrul orbitei trebuie să fie un multiplu întreg n, al lungimii de undă:

$$2\pi r = n\lambda = n\frac{h}{mv} \text{ sau}$$

$$2\pi mvr = nh \qquad (2-33)$$

Nu sînt deci posibile decît orbitele al căror moment cinetic mvr este un multiplu al cuantei de acțiune h. Se ajunge astfel la postulatul lui B o h r, care apare de această dată împreună cu numărul cuantic n, ca o consecință normală a naturii ondulatorii a electronului.

Dacă la început teoria lui de B r o g l i e a fost privită cu scepticism, dezvoltarea ei ulterioară de către numeroși fizicieni, a condus la „mecanica cuantică" care stă la baza descrierii fenomenelor în microcosmos.

Scanned with OKEN Scanner

Davisson și Germer în 1927 au obținut interferența fasciculelor de electroni pe cristale de nichel, asemănător interferenței razelor X. Lungimea de undă λ, determinată experimental din condiția de interferență, era exact cea prevăzută de teoria lui de Broglie. O aplicație importantă a acestei comportări este microscopul electronic.
Dacă în relația (2—69) se înlocuiește v din (2—5) se obține:

$$\lambda=\frac{h}{m}\sqrt{\frac{m}{2eV}}=\frac{h}{\sqrt{2meV}}=\frac{h}{\sqrt{2mE_c}}\simeq\frac{12\cdot10^{-10}}{\sqrt{V}} \qquad (2-70)$$

Relația (2—70) arată că lungimea de undă, depinde de energia cinetică a electronilor respectiv de potențialul accelerator V.

2.5.1. Ecuația lui Schrödinger

O ecuație generală care descrie fenomenele din microcosm sub aspect ondulatoriu, a fost dată în 1926 de Schrödinger, pornind de la ecuația de propagare a unei unde de amplitudine ψ, care se propagă cu viteza de fază $\bar{u}$ de-a lungul axei x:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=\frac{1}{\bar{u}^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2}\text{, unde } \psi=a\sin\frac{2\pi}{\lambda}x\cos 2\pi\nu t \qquad (2-71)$$

Făcînd derivata:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}=-\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi \text{ se ajunge la } \frac{d^2\psi}{dx^2}+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi=0 \qquad (2-72)$$

Dacă se trece la spațiul tridimensional, se obține:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi=0 \text{ sau } \Delta\psi+\frac{4\pi^2}{\lambda^2}\psi=0 \qquad (2-73)$$

Ținînd cont pe de-o parte de valoarea lui λ pentru microparticule, iar pe de altă parte de faptul că energia totală este suma dintre energia potențială și cinetică, se obține ecuația:

$$\Delta\psi+\frac{8\pi^2m_e}{h^2}(E_t-U)\psi=0 \qquad (2-74)$$

U fiind energia potențială a sistemului: nucleu-electron.
Ecuația (2—74) se mai poate scrie sub forma:

$$\frac{-h^2}{8\pi^2m_e}\Delta\psi+U\psi=E\psi \quad \text{sau} \quad \hat{H}\psi=E\psi \qquad (2-75)$$

unde $\hat{H}$ este operatorul lui Hamilton:

$$\hat{H}=-\frac{h^2}{8\pi^2m_e}\Delta+U \qquad (2-76)$$

Aceasta este ecuația lui Schrödinger pentru unde staționare corespunzătoare stărilor cu energie constantă în timp. Soluțiile acestei ecuații se numesc *valori proprii*. Impunînd anumite condiții la limită, care rezultă

Scanned with OKEN Scanner

din natura sistemului, funcţiei de undă ψ, ecuaţia lui Schrödinger va fi satisfăcută numai pentru anumite valori proprii ale energiei E, ducînd astfel la cuantificarea ei. *Funcţia proprie* ψ corespunzătoare, va descrie deci o stare staţionară.

Pentru a putea explica experienţele de difracţie a electronilor la trecerea prin cristalul de nichel, trebuie admis că distribuţia electronilor este proporţională cu intensitatea undei. Prin difracţie, unda incidentă se scindează în mai multe unde emergente, electronul rămînînd o particulă de sine stătătoare. De asemenea nu trebuie considerat că proprietăţile ondulatorii ale particulei ar fi legate de comportarea colectivă a unui sistem de particule în interacţiune. Aceasta deoarece figura de difracţie este independentă de intensitatea fasciculului de electroni, adică se observă difracţia şi pentru o intensitate foarte redusă. Trebuie precizat că proprietăţile ondulatorii apar şi cînd este vorba de un singur electron, cum este cazul atomului de hidrogen.

Pentru a explica aspectele legate de comportarea microparticulelor, M a x B o r n a propus în 1926 interpretarea statistică (probabilistică) a funcţiei de undă. Conform acesteia, intensitatea undei asociate unei particule într-un anumit loc din spaţiu şi la un moment dat este proporţională cu probabilitatea de a găsi la momentul respectiv, în locul dat, particula considerată. Această interpretare se păstrează şi pentru funcţia de undă asociată sistemelor de particule. În cazul unei particule mărimea $/\psi/^2$, adică pătratul amplitudinii, măsoară probabilitatea ca particula să se afle la un moment dat în punctul respectiv. Deci probabilitatea de a găsi particula în elementul de volum dV va fi $/\psi/^2 dV$. Condiţia de normare:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} /\psi_i/^2 dV = 1 \qquad (2-77)$$

afirmă adevărul că particula se află undeva în spaţiu, respectiv probabilitatea de a fi găsită, este egală cu certitudinea, adică cu 1. Dacă se consideră sistemul format dintr-un nucleu şi electron, această probabilitate, în funcţie de distanţa de la nucleu, prezintă maxime şi minime. Primele pot fi considerate orbite ale electronului în atom. Ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r nu prevede traiectorii precise ale electronului în atom, ci numai intensităţi maxime şi minime ale undei staţionare electronice. Stările staţionare sînt caracterizate de anumite numere cuantice care rezultă automat prin rezolvarea ecuaţiei lui S c h r ö d i n g e r, şi nu se introduc arbitrar ca în cazul teoriei B o h r-S o m m e r f e l d.

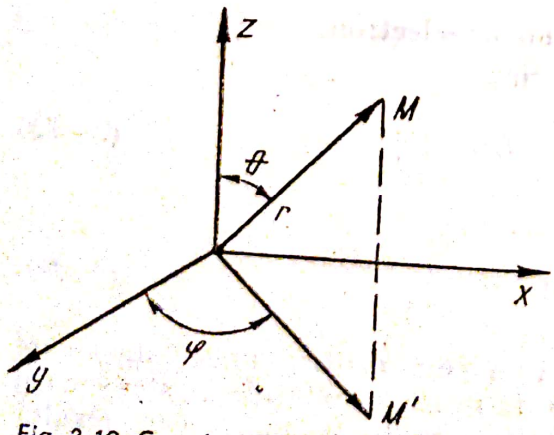


Fig. 2-19. Coordonatele sferice r, Θ şi φ

Ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r se rezolvă, în cazul atomului de hidrogen, exprimînd laplacianul Δ în coordonate sferice (figura 2-19). Teorema probabilităţii compuse arată că probabili-

tatea ca două evenimente independente să se producă simultan, este dată de produsul probabilităților parțiale. Dacă ψ este o funcție de probabilitate ea se poate scrie sub forma:

$$\psi_{(r,\theta,\varphi)} = R_{(r)} Y_{(\theta,\varphi)} \text{ unde } Y_{(\theta,\varphi)} = \theta_\theta \cdot \Phi_{(\varphi)} \qquad (2-78)$$

$R_{(r)}$ este o funcție radială, iar $Y_{(\theta,\varphi)}$ este o funcție unghiulară.

Ecuația lui Schrödinger scrisă în coordonate sferice devine:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{d\psi}{dr}\right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left((\sin\theta \frac{d\psi}{d\theta}\right) + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}(E-U)\psi = 0 \qquad (2-79)$$

Înlocuindu-se funcția ψ în ecuație și reținîndu-se în paranteze acea parte din funcție care depinde de variabilă, se obține:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right)\Theta\Phi + \frac{1}{r^2 \sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta}\right)R\Phi + \frac{1}{r^2 \sin^2\theta}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2}R\Theta + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2}(E-U)R\Theta\Phi = 0 \qquad (2-80)$$

Dacă se împarte ecuația cu $R\Theta\Phi$ și se înmulțește cu $r^2 \sin^2\theta$, separîndu-se în membrul stîng termenii dependenți de r și θ, iar în cel drept cei dependenți de φ, se poate egala cu o constantă m^2:

$$\frac{\sin^2\theta}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dR}{dr}\right) + \frac{\sin\theta}{\Theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta \frac{d\theta}{d\theta}\right) + \frac{8\pi^2 m_e r^2 \sin^2\theta}{h^2}(E-U) = -\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{d\varphi^2} = m^2 \qquad (2-81)$$

Cea mai generală soluție pentru ultima ecuație este:

$$\Phi_{(\varphi)} = A \cdot e^{\pm im\varphi} \qquad (2-82)$$

Constanta A se determină din condiția de normare:

$$A^2 \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} \cdot e^{-im\varphi}\, d\varphi = A^2 \int_0^{2\pi} d\varphi = 2\pi A^2 = 1$$

$$\text{de unde: } A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \qquad (2-83)$$

Soluția ecuației (2–82) va fi: $\Phi_{(\varphi)} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi}$

Deoarece periodicitatea lui φ este 2π : $\Phi_{(0)} = \Phi_{(2\pi)}$

adică $e^{im\varphi} = e^{im(\varphi+2\pi)} = e^{im\varphi} \cdot e^{im2\pi}$ de unde: $e^{im2\pi} = 1$ (2–84)

Deoarece: $e^{im2\pi} = 1 = \cos 2\pi m + i \sin 2\pi m$

prin identificarea termenului real, se vede că este necesar ca m să ia valorile: $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots$.

Astfel se ajunge la condiția de cuantificare, fără a o impune sub formă de postulat, prin rezolvarea ecuației în φ.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru valori pozitive, negative sau zero, ale lui m, ecuația (2—82) devine:

$$\Phi_{(+m)}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\cos m\varphi;\quad \Phi_{(-m)}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\sin m\varphi;\quad \Phi_{(0)}=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

Revenind la ecuația în r și θ, după separarea în cei doi membri, a variabilelor r și θ, se obține prin egalarea cu a doua constantă l^2:

$$\frac{1}{R}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR}{dr}\right)+\frac{8\pi^2 m_e r^2}{h^2}(E-U)=-\frac{1}{\Theta\sin\theta}\frac{d}{d\theta}\left(\sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)+\frac{m^2}{\sin^2\theta}=l^2 \qquad (2-85)$$

Soluțiile ecuației în θ sînt polinoame Legendre, de forma:

$$\theta_{(lm)}=\sqrt{\frac{2l+1}{2}\frac{(l-m)!}{(l+m)!}}P_l^m(\cos\theta) \qquad (2-86)$$

unde l reprezintă gradul polinomului $P_{(\cos\theta)}$ iar m, ordinul de derivare. Calculul riguros conduce în ecuația (2—85) la produsul: $l(l+1)$. Numărul cuantic l, se numește secundar sau azimutal și este analog celui introdus de teoria cuantică veche, doar că se obține pe cale matematică, fără a fi impus din afară. Soluțiile particulare, pentru diferite valori ale lui l și m sînt:

$$\theta_{(0,0)}=\sqrt{\frac{1}{2}};\quad \theta_{(1,0)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta;\quad \theta_{(1,1)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta \text{ etc.}$$

Soluțiile funcției $Y_{(l,m)}$, vor fi produsul dintre soluțiile $\Phi_{(m)}$ și $\theta_{(l,m)}$:

$$Y_{(0,0)}=\sqrt{\frac{1}{2}}\sqrt{\frac{1}{2\pi}}=\sqrt{\frac{1}{4\pi}} \qquad (2-87)$$

$$Y_{(1,1)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\cos\varphi=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\cos\varphi \qquad (2-88)$$

$$Y_{(1-1)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\sin\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}\sin\varphi=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\sin\theta\sin\varphi \qquad (2-89)$$

$$Y_{(1,0)}=\sqrt{\frac{3}{2}}\cos\theta\sqrt{\frac{1}{2\pi}}=\sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\theta \qquad (2-90)$$

Aceste soluții dau indicații asupra distribuției spațiale a sarcinii electrice în jurul nucleului. Locul de maximă probabilitate a sarcinii electrice se numește orbital (sau nor electronic). Funcțiile orbitale indică simetria norului electronic, la o anumită distanță de nucleu.

Funcția $Y^2_{(0,0)}$ indică un orbital sferic, la care distribuția de sarcină este independentă de direcția din spațiu (orbital s). Funcțiile $Y^2_{(1,0)}$, $Y^2_{(1,1)}$ și $Y^2_{(1-1)}$ conduc la orbitali axiali, bilobari, la care distribuția de sarcină este maximă de-a lungul unei axe: z, y, x —orbitali p_z, p_y și p_x — (figura 2-20) semnele + sau — corespund regiunilor în care funcția (de formă trigonometrică) este pozitivă sau negativă. Dacă numărul cuantic secundar l, determină simetria orbitalului (d sau p), numărul cuantic magnetic m, indică orientarea lui (p_x, p_y sau p_z).

Scanned with OKEN Scanner

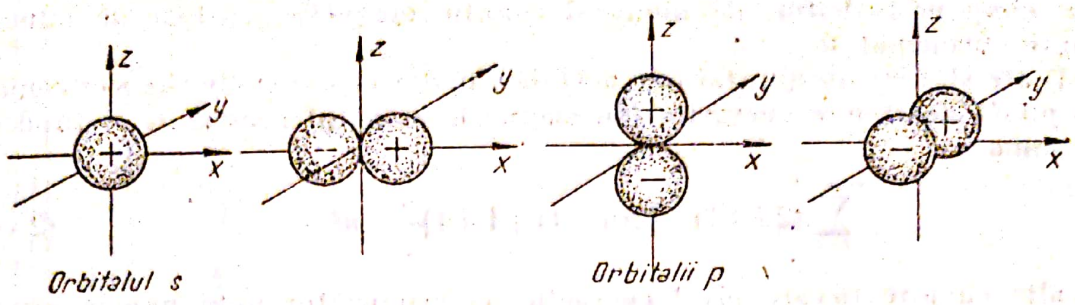


Fig. 2-20. Orbitalul s și orbitalii p_x, p_z și p_y.

Revenind la ecuația în r, soluțiile ei sînt polinoame de tip Laguerre, care permit stabilirea condițiilor de legătură între numerele cuantice n, l și m. Soluția ecuației radiale:

$$E = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \qquad (2-91)$$

reprezintă valorile proprii ale ecuației lui Schrödinger și coincide cu expresia energiei atomului de hidrogen, dată de Bohr. Numărul cuantic principal n care poate lua valori de la 1 la infinit, rezultă matematic, fără a se recurge la un postulat.

Probabilitatea de a găsi electronul la o anumită distanță de nucleu se obține reprezentînd grafic $R^2_{n,l}(r)r^2$ în funcție de r. În figura 2—21 se vede că această probabilitate (dacă $n=1$) este maximă la distanța $r_0=0{,}53$ Å, care corespunde primei orbite a lui Bohr, tinzînd spre zero atît în apropiere de nucleu cît și la distanțe foarte mari. În aceeași figură este redată probabilitatea de a găsi electronul în funcție de distanța de nucleu, pentru $n=2$ și $n=3$, maximele fiind la $4r_0$ respectiv la $9\,r_0$.

Prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger se obțin și relațiile de legătură între numerele cuantice: l putînd să ia valori de la zero pînă la $n-1$, iar m de la $-l$ la $+l$, inclusiv valoarea zero.

Funcția de undă globală pentru atomul de hidrogen va fi:

$$\psi_{nlm}(r\,\theta\,\varphi) = R_{n,l}(r)\theta_{l,m}(0)\,\Phi_m(\varphi) \qquad (2-92)$$

caracterizată prin trei numere cuantice n, l și m care determină nivelele de energie ale atomului, momentul cinetic total și proiecția acestuia pe axa Z. Deoarece pentru fiecare valoare a lui l, există $2l+1$ valori diferite ale lui m, rezultă tot atîtea nivele degenerate, de aceea energia totală nu depinde în absența

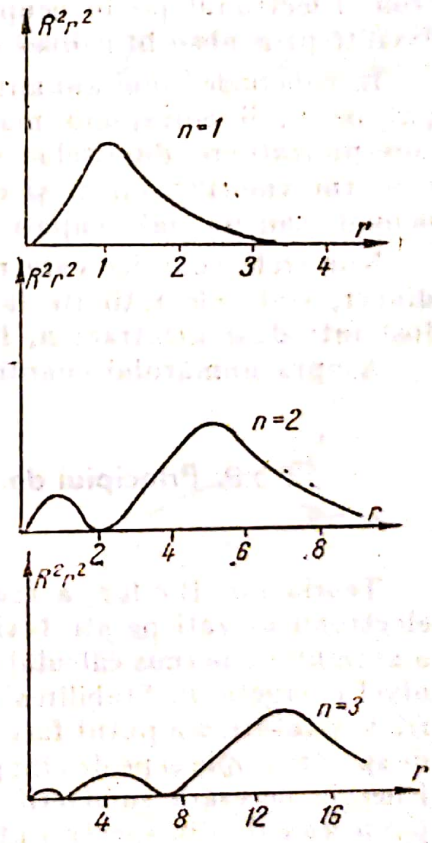


Fig. 2-21. Probabilitatea de a întîlni electronul la diferite distanțe r de nucleu, măsurată prin funcția R^2, r^2.

unui cîmp perturbator, de numărul cuantic magnetic, ci doar de numărul cuantic principal n.

Toate stările corespunzătoare aceluiași n, dar cu l și m diferite vor coincide din punct de vedere energetic (degenerare), numărul acestor stări fiind dat de suma:

$$\sum_{l=0}^{l=n-1}(2l+1)=[2(n-1)+1+1]\frac{n}{2}=n^2 \qquad (2-93)$$

Cu alte cuvinte fiecare nivel energetic, corespunzător unui număr cuantic principal n, are gradul de degenerare n^2. Această degenerare provine din simetria cîmpului coulombian și poate fi ridicată parțial sau total, prin intervenția unui cîmp perturbator.

Pentru anumite numere cuantice n, pot fi diferiți orbitali posibili:

$n=1, l=0$	1 orbital s	: 1 s
$n=2, l=0,1$	1 orbital s, 3 orbitali p	: 2 s, 2 p
$n=3, l=0, 1, 2,$	1 orbital s, 3 orbitali p, 5 orbitali d	: 3 s, 3 p, 3 d etc.

La atomul de hidrogen toți orbitalii cu același număr cuantic principal au aceeași energie. La ceilalți atomi orbitalii diferă prin energia lor (datorită ridicării degenerării din cauza perturbării cîmpului coulombian). În stare fundamentală atomul de hidrogen are orbitalul 1 s ocupat cu un singur electron. Electronul poate ocupa și unul din ceilalți orbitali, cînd atomul este excitat prin absorbția unei cuante de energie corespunzătoare.

În concluzie, unui anumit strat corespunzător nivelului energetic determinat de n, îi corespund mai multe substraturi determinate de subnivelele corespunzătoare diferitelor valori ale lui l. Ultimele sînt diferit orientate, conform valorilor lui m și conducînd la orbitali electronici. Orbitalii pot fi ocupați sau parțial ocupați cu electroni.

Numerele cuantice care rezultă firesc din dezvoltarea ecuației lui Schrödinger, sînt cele întîlnite la teoria lui Bohr-Sommerfeld, unde au fost introduse arbitrar: n, l și m.

Asupra numărului cuantic de spin se va reveni în capitolul (2.5.3.).

2.5.2. Principiul de excluziune și teoria sistemului periodic al elementelor

Teoria lui Bohr a reușit să explice o serie de fenomene, considerînd electronii așezați pe straturi la diferite distanțe de nucleu. Teoria cuantică a atomului a permis calculul numărului de orbitali care corespund unui anumit nivel energetic n. Stabilirea numărului de electroni care se pot așeza în diferitele straturi, s-a putut face numai folosind informații furnizate pe de-o parte de spectroscopie și pe de altă parte de experiențele lui Franck și Hertz. Energia necesară smulgerii electronului din atomul neutru (sau din ion) se poate calcula din spectrul atomic, fiind dată de frecvența limită la care spectrul devine continuu. Dar energia de ionizare I, poate fi determinată și direct, provocînd ionizarea atomilor prin ciocnire cu electroni de energii cunoscute. Procesul este asemănător cu ionizarea internă întîlnită la razele X, fiind

Scanned with OKEN Scanner

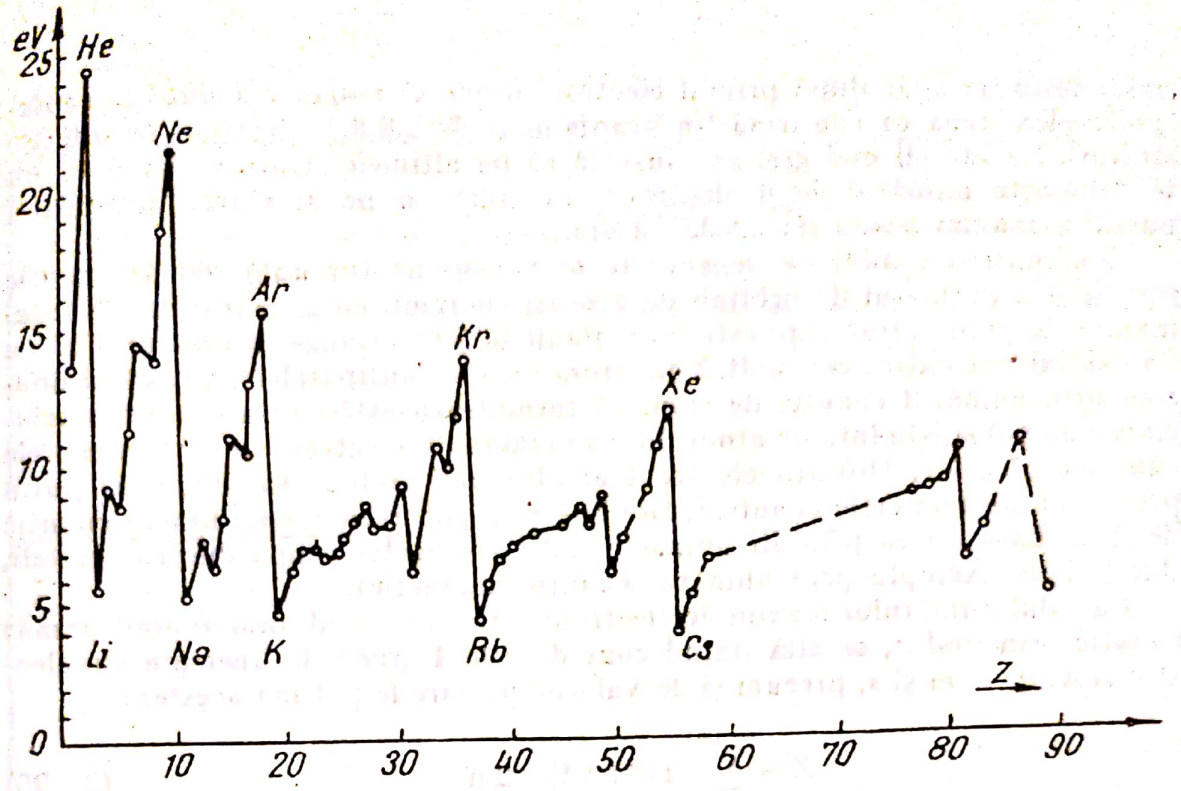


Fig. 2-22. Energii de ionizare.

vorba aici de energii mai mici care smulg doar electroni externi. Potențialul de ionizare V_i, înmulțit cu sarcina elementară e, ne dă energia de ionizare:

$$I = eV_i \qquad (2-94)$$

Reprezentînd grafic (figura 2-22) energia de ionizare a primului electron pentru elementele de la începutul sistemului periodic, se observă că aceasta este mică la elementele alcaline și maximă la gazele rare. Acest comportament se explică admițînd că la atomii metalelor alcaline, electronul se află singur pe stratul exterior (slab legat) în timp ce la elementele următoare acest strat se completează (treptat cu cîte un electron), dar crescînd și sarcina nucleului, electronii sînt tot mai puternic legați. După completarea cu doi electroni la He și opt electroni la Ne, pe ultimul strat, următorul electron se așază din nou pe un alt strat.

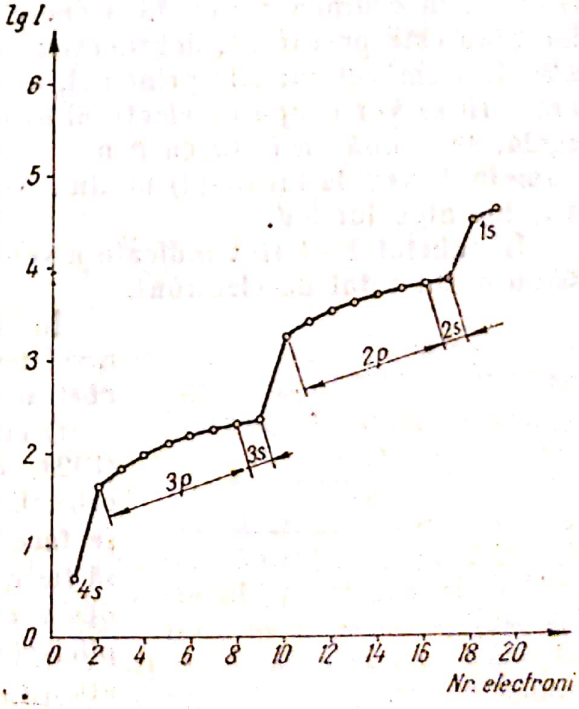


Fig. 2-23. Energii de ionizare la potasiu (în ordonată s-a reprezentat lg).

Dacă se cercetează energiile de ionizare succesive ale diferitelor elemente, smulgînd electron după electron (figura 2—23) se constată salturi ale energiei de ionizare. De exemplu în cazul pota-

siului salturile apar după primul electron, după al nouălea și după al șaptesprezecelea, ceea ce confirmă un aranjament de 2.8.8.1 electroni pe diferite straturi. La atomii mai grei se constată că pe ultimele straturi niciodată nu se depășește numărul de 8 electroni, în timp ce pe straturile interioare, numărul maxim poate fi: 2.8.18.32 etc.

Confruntînd gradul de degenerare n^2 corespunzător unui număr cuantic principal n (numărul de orbitali de aceeași energie), cu numărul de electroni maxim de pe un strat care este $2n^2$, Pauli în 1925 ajunge la concluzia că pe un orbital pot exista cel mult 2 electroni cu spin antiparalel ($\uparrow\downarrow$), adică diferind prin numărul cuantic de spin. El formulează astfel principiul de excluziune: nu pot exista într-un atom doi sau mai mulți electroni cu toate numerele cuantice identice. Diferiții electroni ai atomului trebuie să difere cel puțin prin unul din numerele cuantice. Doi electroni pot avea același număr cuantic de spin, dacă diferă prin alt număr cuantic (respectiv ocupă diferiți orbitali, diferind de exemplu prin numărul cuantic magnetic).

Calculul numărului maxim de electroni care corespund unui anumit număr cuantic principal n, se află ținînd cont de cele 4 grade de libertate ale electronului: n, l, m și s, precum și de valorile pe care le pot lua acestea:

$$Z=\sum_{l=0}^{l=n-1} 2(2l+1)=2n^2 \qquad (2-95)$$

(pentru un anumit n, l variază de la 0 la $n-1$, pentru fiecare valoare a lui l, m ia $2l+1$ valori și pentru un anumit m, spinul poate avea două valori).

Înlocuind pe n cu 1, 2, 3, 4 se obțin pentru Z valoriie 2, 8, 18, 32, adică cele găsite experimental din energiile de ionizare.

În afară de principiul de excluziune, la explicarea structurii învelișului de electroni ai atomului se mai ține seama de regula ocupării nivelelor electronice, în ordinea crescîndă a energiei lor. Cum la atomii grei cîmpul coulombian este perturbat, degenerarea se ridică, valoarea energiei fiind funcție atît de numărul cuantic principal, n, cît și de cel secundar l. Cu alte cuvinte orbitalii se vor ocupa cu electroni în ordinea crescîndă a sumei $n+l$, la sumă egală, se ocupă orbitalii cu n mai mic. Această regularitate se cunoaște sub numele de regula lui $(n+l)$ minim. Astfel se explică de exemplu ocuparea lui 4 *s*, înaintea lui 3 *d*.

În tabelul 2—1 sînt indicate nivelele energetice cu orbitalii corespunzători și numărul total de electroni.

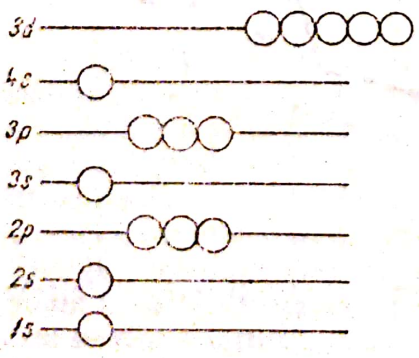


Fig. 2-24. Ordinea energetică a subnivelelor.

În figura 2—24 este prezentată ordinea nivelelor și subnivelelor de energie, făcînd abstracție de scindarea în cîmpul magnetic.

O altă regulă empirică stabilită de H u n d (1928) arată că în cazul cînd sînt mai mulți orbitali cu energii egale, ocuparea cu electroni se face astfel ca numărul cuantic de spin total să fie maxim. Cu alte cuvinte, regula relevă o observație experimentală că stările cu multiplicitate maximă sînt cele mai stabile. Într-un atom care prezintă nivele energetice degenerate la dispoziția electronilor, pentru a avea maximum posibil de electroni desperecheați, se

TABELUL 2–1

Nivele energetice și orbitali

Strat	n	l	m s	Număr maxim orbitali	Număr maxim electroni	Formula cuantică	Număr total de electroni
K	1	0	$0 \pm \frac{1}{2}$	1	2	$(1\ s)^2$	2
		0	$0 \pm \frac{1}{2}$	1	2	$(2\ s)^2$	
L	2						
		1	$-1 \pm \frac{1}{2}$		2		8
			$0 \pm \frac{1}{2}$	3	2	$(2\ p)^6$	
			$+1 \pm \frac{1}{2}$		2		
		0	$0 \pm \frac{1}{2}$	1	2	$(3\ s)^2$	
		1	$-1 \pm \frac{1}{2}$		2		
			$0 \pm \frac{1}{2}$	3	2	$(3\ p)^6$	
			$+1 \pm \frac{1}{2}$		2		
M	3	2	$-2 \pm \frac{1}{2}$		2		18
			$-1 \pm \frac{1}{2}$		2		
			$0 \pm \frac{1}{2}$	5	2	$(3\ d)^{10}$	
			$+1 \pm \frac{1}{2}$		2		
			$+2 \pm \frac{1}{2}$		2		

ocupă nivelele degenerate cu cîte un electron și numai cînd numărul lor depășește numărul nivelelor degenerate, aceștia se împerechează. Această regulă este explicabilă dacă se ține seama de forțele de repulsie electrostatică între electroni, care devin cu atît mai mari cu cît aceștia sînt mai apropiați. Aranjamentul electrostatic stabil se realizează cînd repulsia este minimă, respectiv electronii populează diferiți orbitali, cu spinii paraleli.

Primul element din sistemul periodic este hidrogenul, singurul său electron se află pe stratul $K(n=1)$ $l=0$, $m=0$, $s=1/2)$ cu configurația $1\ s^1$. La atomul de heliu, stratul K se completează cu doi electroni, configurația heliului fiind $1\ s^2$. Aceste două elemente formează prima perioadă. Stabilitatea deosebită a heliului este demonstrată de energia de ionizare de aproape 25 eV (cea mai mare din sistemul periodic).

Cu litiul, începe o nouă perioadă, care corespunde cu adăugarea unui nou strat electronic L. Cum pentru numărul cuantic principal $n=2$, există un orbital s și 3 orbitali p (în total cu 8 electroni) configurația electronică a litiului este: $1\ s^2\ 2\ s^1$. La elementele următoare: Be, B, C, N, O, F și Ne se completează stratul L pînă la configurația gazului rar: $1\ s^2\ 2\ s^2\ 2\ p^6$.

La atomul de sodiu (care începe perioada a 3-a) se începe ocuparea stratului $M(n=3)$ cu un electron. Configurația lui electronică fiind: $1\ s^2\ 2s^2\ 2\ p^6\ 3\ s^1$.

În figura 2-25 sînt redate schemele simplificate ale structurii electronice a elementelor din primele trei perioade, observîndu-se scăderea volumului atomic în perioadă (ca o consecință a creșterii forțelor de atracție între nucleele cu sarcini pozitive monoton crescătoare și electroni) și creșterea lor în grupă. Această variație explică valorile energiilor de ionizare, care variază în sens invers.

Scanned with OKEN Scanner

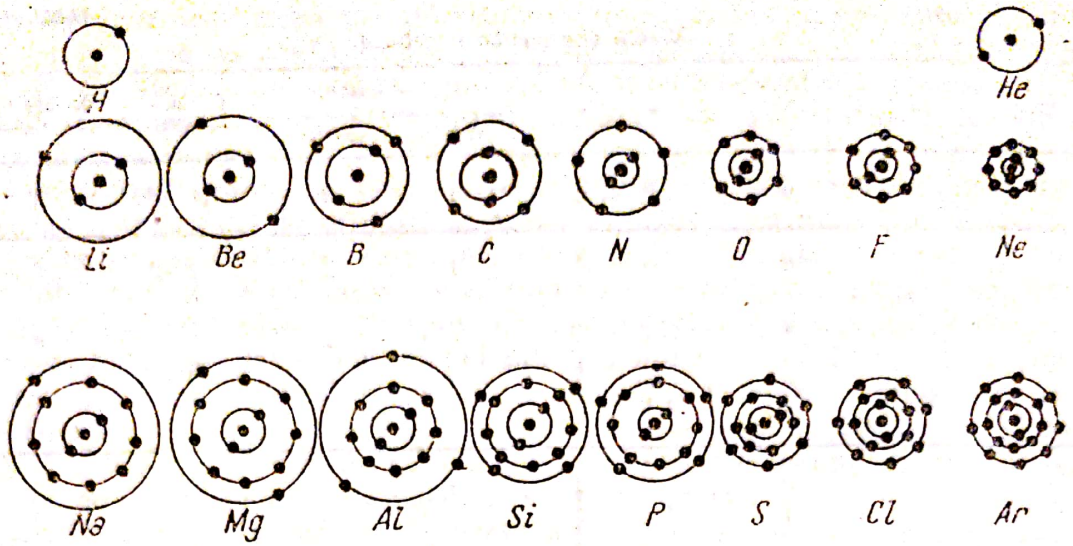


Fig. 2-25. Schema structurilor electronice pentru atomii elementelor primelor trei perioade.

Perioada a 4-a începe cu ocuparea stratului $N(n=4)$ la atomul de potasiu cu configurația: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^1$. După ce la atomul de calciu se completează $4s^2$, începe ocuparea orbitalului $3d$ cu 10 electroni (de la elementul Sc la Zn) din cauză că energia subnivelului $3d$ este superioară energiei subnivelului $4s$. Pentru acest motiv perioada a 3-a rămîne tot cu 8 elemente ca și cea de-a doua, abia perioada a 4-a va ajunge la 18 elemente.

Cele 10 elemente (de la $Z=21$ pînă la $Z=30$) formează prima serie de metale tranziționale, la care electronul distinctiv intră pe penultimul substrat, față de cel exterior —4 *s*—. Existența celor 2 electroni $4s$ dă acestor elemente un caracter metalic. După completarea configurației $3d^{10}$ (la Zn) se continuă completarea lui $4p$ cu 1 pînă la 6 electroni (Ga, Ge, As, Se, Br și Kr) perioada încheindu-se cu un gaz rar.

Cu rubidiul începe formarea stratului O ($n=5$), ocuparea orbitalilor $4d$ se face după $5s$, doar că de această dată, pentru majoritatea elementelor la care se face popularea electronilor pe $4d$, în orbitalul $5s$ se află un singur electron. Perioada conține tot 18 elemente și se încheie cu xenonul (configurația electronică $1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6$).

Începînd cu cesiul, se populează stratul $P(n=6)$. În această perioadă lucrurile se complică din cauza competiției între stările $6s$, $5d$ și $4f$. Dacă la bariu se completează orbitalul $6s^2$, la lantan începe popularea lui $5d^1$, pentru ca la ceriu să se treacă la popularea lui $4f^1$, în timp ce $5d$ rămîne incomplet. Completarea lui $4f$ cu 14 electroni la lutețiu, în timp ce structura exterioară rămîne $6s^2$ și $5d^1$, face ca aceste elemente (lantanidele) să fie foarte asemănătoare. De la hafniu la aur se populează orbitalul $5d$ cu 10 electroni, iar de la taliu la radon $6p$ cu 6 electroni. Această a 6-a perioadă cuprinde 32 de elemente.

La elementul franciu începe ocuparea stratului Q ($n=7$), la radiu ocupîndu-se $7s$ cu 2 electroni. Actiniul primește 1 electron pe $6d$. În această perioadă stările $7s$, $6d$ și $5f$ sînt ca și în perioada anterioară în concurență, de această dată completarea lui $5f$ duce la pleiada actinidelor. Asemănarea între actinide

Straturile de electroni ale elementelor

Strat	K	L		M			N				O				P		Q
n	1	2		3			4				5				6		7
Orbital	s	s	p	s	p	d	s	p	d	f	s	p	d	f	s	p	d	s
1 H	1																	
2 He	2																	
3 Li	2	1																
4 Be	2	2																
5 B	2	2	1															
6 C	2	2	2															
7 N	2	2	3															
8 O	2	2	4															
9 F	2	2	5															
10 Ne	2	2	6															
11 Na	2	2	6	1														
12 Mg	2	2	6	2														
13 Al	2	2	6	2	1													
14 Si	2	2	6	2	2													
15 P	2	2	6	2	3													
16 S	2	2	6	2	4													
17 Cl	2	2	6	2	5													
18 Ar	2	2	6	2	6													
19 K	2	2	6	2	6	1												
20 Ca	2	2	6	2	6	2												
21 Sc	2	2	6	2	6	1	2											
22 Ti	2	2	6	2	6	2	2											
23 V	2	2	6	2	6	3	2											
24 Cr	2	2	6	2	6	5	1											
25 Mn	2	2	6	2	6	5	2											
26 Fe	2	2	6	2	6	6	2											
27 Co	2	2	6	2	6	7	2											
28 Ni	2	2	6	2	6	8	2											
29 Cu	2	2	6	2	6	10	1											
30 Zn	2	2	6	2	6	10	2											
31 Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
32 Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
33 As	2	2	6	2	6	10	2	3										
34 Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
35 Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
36 Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
37 Rb									1									
38 Sr									2									
39 Y									1	2								
40 Zr									2	2								
41 Nb									4	1								
42 Mo									5	1								
43 Tc									6	1								
44 Ru									7	1								
45 Rh									8	1								
46 Pd									10									
47 Ag									10	2	1							
48 Cd									10	2	2							
49 In									10	2	2	1						
50 Sn									10	2	2	2						
51 Sb									10	2	2	3						
52 Te									10	2	2	4						
53 J									10	2	2	5						
54 Xe									10	2	2	6						
55 Cs									10	2	2	6			1			
56 Ba									10	2	2	6			2			
57 La									10	2	2	6	1		2			
58 Ce									10	2	2	6	1	1	2			
59 Pr									10	2	2	6	1	2	2			
60 Nd									10	2	2	6	1	3	2			
61 Pm									10	2	2	6	1	4	2			
62 Sm									10	2	2	6	1	5	2			
63 Eu									10	2	2	6	1	6	2			
64 Gd									10	2	2	6	1	7	2			
65 Tb									10	2	2	6	1	8	2			
66 Dy									10	2	2	6	1	9	2			
67 Ho									10	2	2	6	1	10	2			
68 Er									10	2	2	6	1	11	2			
69 Tm									10	2	2	6	1	12	2			
70 Yb									10	2	2	6	1	13	2			
71 Lu									10	2	2	6	1	14	2			
72 Hf									10	2	2	6	2	14	2			
73 Ta									10	2	2	6	3	14	2			
74 W									10	2	2	6	4	14	2			
75 Re									10	2	2	6	5	14	2			
76 Os									10	2	2	6	6	14	2			
77 Ir									10	2	2	6	7	14	2			
78 Pt									10	2	2	6	9	14	1			
79 Au									10	2	2	6	10	14	1			
80 Hg									10	2	2	6	10	14	2			
81 Tl									10	2	2	6	10	14	2	1		
82 Pb									10	2	2	6	10	14	2	2		
83 Bi									10	2	2	6	10	14	2	3		
84 Po									10	2	2	6	10	14	2	4		
85 At									10	2	2	6	10	14	2	5		
86 Rn									10	2	2	6	10	14	2	6		
87 Fr									10	2	2	6	10	14	2	6		1
88 Ra									10	2	2	6	10	14	2	6		2
89 Ac									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
90 Th									10	2	2	6	10	14	2	6	2	2
91 Pa									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
92 U									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
93 Np									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
94 Pu									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
95 Am									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
96 Cm									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
97 Bk									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
98 Cf									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
99 Es									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
100 Fm									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
101 Md									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
102 No									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
103 Lw									10	2	2	6	10	14	2	6	1	2
104 Ku									10	2	2	6	10	14	2	6	2	2

Scanned with OKEN Scanner

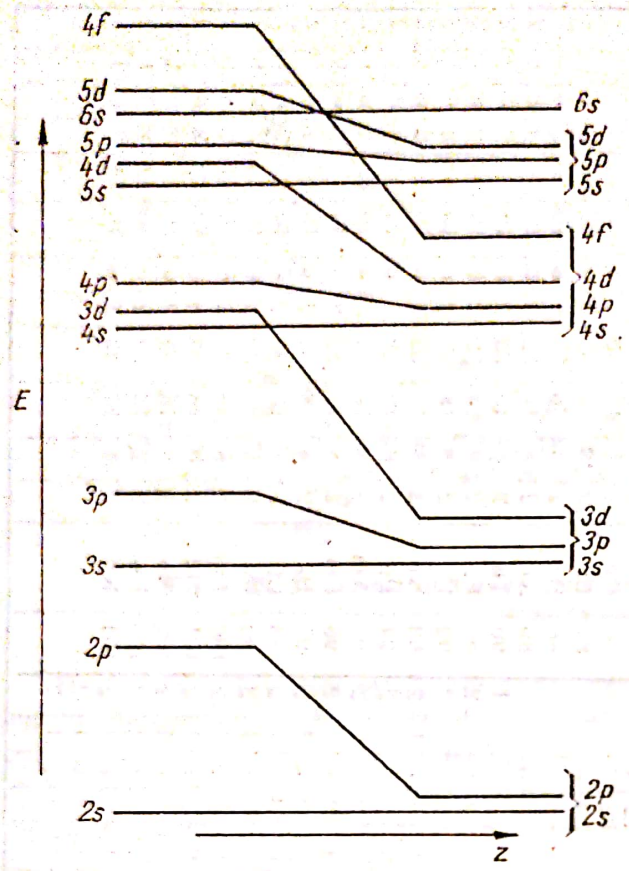


Fig. 2-26. Schema energetică a nivelelor electronice pentru primele 5 perioade.

nu mai este atît de mare ca la lantanide din cauza neînsemnatei diferenţe energetice dintre 6 *d* şi 5 *f*. În tabelul 2—2 este redată structura electronică a elementelor din sistem.

În figura 2—26 este redată schema energetică a nivelelor electronice, pentru primele 5 perioade, observîndu-se că cu creşterea lui *Z*, se produce apropierea de succesiunea normală a lor: *s*, *p*, *d*, *f* etc.

2.5.3. Spinul electronic în lumina teoriei cuantice

Spinul electronic poate fi introdus pe două căi în ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r: pornind de la date empirice (anomalia de spin) şi reprezentînd spinul ca o funcţie de undă, sau reformulînd ecuaţia lui Schrödinger, ţinînd cont de caracterul relativist al masei electronului. Prima cale a fost urmată de P a u l i, iar cea de a doua, de D i r a c.

În cele ce urmează, se va face apel la prima cale, deoarece cea de a doua se tratează la fizica teoretică.

Pentru a include spinul electronic în funcţia proprie, se face produsul dintre funcţia orbitală şi cea de spin.

Funcţia proprie totală = Funcţia orbitală × funcţia de spin. Orbitalul este funcţie de coordonatele carteziene $\psi(x, y, z)$ sau sferice $\psi(r, \theta, \varphi)$, în timp ce funcţia de spin depinde numai de coordonate de spin.

Spinul avînd doar două valori $+1/2$ şi $-1/2$, se introduc două funcţii α şi β. Pentru cazul unui sistem cu doi electroni, funcţia de spin totală va fi dată de unul din produsele

$$\begin{aligned} &\alpha_{(1)}\,\alpha_{(2)}\uparrow\uparrow = \sigma_1 \\ &\beta_{(1)}\beta_{(2)}\uparrow\uparrow = \sigma_2 \\ &\alpha_{(1)}\beta_{(2)}\uparrow\downarrow \\ &\alpha_{(2)}\beta_{(1)}\uparrow\downarrow \end{aligned} \qquad (2-96)$$

Primele două sînt simetrice şi se iau ca atare, ultimele două trec, prin permutarea electronilor, una în cealaltă, de aceea se înlocuiesc cu combinaţii liniare, una simetrică şi alta antisimetrică:

$$\sigma_3 = \alpha_{(1)}\,\beta_{(2)} + \alpha_{(2)}\,\beta_{(1)} \text{ (sim) şi } \sigma_4 = \alpha_{(1)}\,\beta_{(2)} - \alpha_{(2)}\,\beta_{(1)} \text{ (asim)}$$

Scanned with OKEN Scanner

Datorită identității microparticulelor (degenerare de schimb) dacă se notează prin ψ_j orbitalul unui electron și prin ψ_k al celuilalt, sistemul de electroni va fi caracterizat de combinația liniară:

$$\psi_{sim} = \psi_{j(1)}\psi_{k(2)} + \psi_{j(2)}\psi_{k(1)} \text{ respectiv} \qquad (2-97)$$

$$\psi_{asim} = \psi_{j(1)}\psi_{k(2)} - \psi_{j(2)}\psi_{k(1)} \qquad (2-98)$$

Funcția simetrică nu-și schimbă semnul prin permutarea electronilor.

Înmulțind cele patru funcții de spin cu cele două funcții orbitale, se obțin opt funcții globale, dintre care primele 4 sînt antisimetrice, iar ultimele 4 simetrice:

$$\begin{array}{ll} 1)\ \psi_a\sigma_1 & 5)\ \psi_s\sigma_1 \\ 2)\ \psi_a\sigma_2 & 6)\ \psi_s\sigma_2 \\ 3)\ \psi_a\sigma_3 & 7)\ \psi_s\sigma_3 \\ 4)\ \psi_s\sigma_4 & 8)\ \psi_s\sigma_4 \end{array} \qquad (2-99)$$

Pentru a putea selecta, care dintre funcții corespund realității, se examinează cazul particular, cînd ambii electroni se află pe nivelul fundamental. În această situație, $K=j$, se ridică degenerarea de schimb, rămînînd o singură funcție orbitală simetrică:

$$\psi_s = \psi_j(1)\psi_j(2) \qquad (2-100)$$

TABELUL 2–3

Constante fizice universale

— Viteza luminii	$c=2{,}997\cdot10^{8}$ (m/s)
— Numărul lui Avogadro	$\mathfrak{N}=6{,}022\cdot10^{23}$/mol
— Volumul molar al gazului perfect	$V=22{,}413\cdot10^{-3}$ (m^3/mol)
— Permitivitatea vidului	$\varepsilon_0=8{,}854\cdot10^{-12}$ ($A^2s^4m^{-3}$ kg^{-1})
— Constanta lui Faraday	$F=9{,}6486\cdot10^{4}$ (C/mol)
— Sarcina electronului	$e=1{,}602\cdot10^{-19}$ (C)
— Sarcina specifică	$e/m=1{,}7588\cdot10^{11}$ (C/kg)
— Raza electronului	$r_e=2{,}817\cdot10^{-15}$ (m)
— Constanta generală a gazelor	$R=8{,}31434$ (J/mol. K)
— Constanta masei atomice	$UAM=1{,}66\cdot10^{-27}$ (kg)
— Masa atomului de hidrogen	$m_H=1{,}673\cdot10^{-27}$ (kg)
— Masa electronului	$m_e=9{,}109\cdot10^{-31}$ (kg)
— Masa protonului	$m_p=1{,}6726\cdot10^{-27}$ (kg)
— Raportul dintre masa protonului și masa electronului	$m_p/m_e=1836{,}109$
— Masa neutronului	$m_n=1{,}6749\cdot10^{-27}$ (kg)
— Constanta lui Planck	$h=6{,}626\cdot10^{-34}$ (J.s)
— Magnetonul Bohr-Procopiu	$\mu_0=9{,}27\cdot10^{-24}$ ($A.m^2$)
— Constanta lui Boltzmann	$k=R/N=1{,}380622\cdot10^{-23}$ (J/K)
— Electron-voltul	$eV=1{,}60219\cdot10^{-19}$ (J)

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece în starea fundamentală a unui atom cu 2 electroni, respectiv a heliului (care este diamagnetic), funcția de spin este în mod cert antisimetrică (cu spini antiparaleli) rezultă că funcția globală este și ea antisimetrică (produsul 4) $\psi_s\sigma_4$.

Prin generalizare se poate extinde și asupra stărilor superioare (excitate) concluzia că funcția de undă globală a întregului atom trebuie să fie antisimetrică (respectiv funcția de undă globală trebuie să fie antisimetrică în raport cu toți electronii dintr-un atom). Acesta reprezintă enunțul principiului lui Pauli, în termeni de mecanică cuantică.

Introducîndu-se în ecuația lui Schrödinger (2—74) o funcție orbitală globală (care ține cont de existența spinului) se obține o contribuție energetică neînsemnată. Existența spinului produce doar o mică decalare a nivelelor energetice.

În tabelul 2—3 sînt date o serie de constante fizice universale, întîlnite în capitolul 2.

Scanned with OKEN Scanner

3

LEGĂTURA CHIMICĂ

Formarea moleculelor din atomi are loc după anumite legităţi, care au fost în parte descifrate, chiar de către chimia clasică. Astfel s-a precizat noţiunea de valenţă, din observaţia că un atom dat poate lega numai un anumit număr de atomi ai altui element. Berzelius, la sfîrşitul secolului al XVIII-lea, pe baza cercetărilor făcute în domeniul electrolizei, elaborează teoria dualistă a legăturii chimice, considerînd că forţele care leagă atomii în moleculă sînt de natură electrostatică. Această teorie a fost capabilă să explice formarea combinaţiilor heteropolare, oprindu-se în faţa problemei moleculelor formate din acelaşi fel de atomi. Un pas important în teoria legăturii chimice îl face B. Dumas, în prima jumătate a secolului al XIX-lea, prin teoria unitară a legăturii, după care molecula formează o unitate, în care atomii îşi pierd proprietăţile caracteristice lor. Forţele de legătură interatomice sînt aceleaşi indiferent de natura acestora. Această teorie explică stabilitatea compuşilor covalenţi şi o serie de reacţii de substituţie în chimia organică. Definirea valenţei ca un număr ce reprezintă capacitatea de combinare a atomilor, precum şi măsurarea afinităţii reacţiilor, care exprimă cantitativ tăria legăturilor interatomice, au contribuit în secolul al XIX-lea la o tratare mai riguroasă a problemei legăturii chimice. Începe să se folosească liniuţa de valenţă (Couper), se stabileşte tetravalenţa carbonului (Kekule), se pun bazele teoriei structurii compuşilor organici (Butlerov) etc. Descoperirea naturii electronului şi a structurii atomice îi permit la începutul secolului al XX-lea lui Kossel pe de-o parte să elaboreze teoria legăturii ionice şi lui Lewis şi Langmuir pe de altă parte, teoria legăturii covalente, ambele formînd dealtfel teoria electronică a legăturii chimice.

Pornind de la constatarea că atomii gazelor rare au o deosebită stabilitate, Kossel consideră că structurile electronice ale acestora (2 sau 8 electroni), avînd o mare stabilitate, se pot realiza prin pierdere sau cîştig de electroni din straturile exterioare. Astfel pierderea sau cîştigul de electroni din stratul de valenţă se realizează cu atît mai uşor, cu cît atomul respectiv se află mai aproape de gazul rar. Aşa se explică puternica electronegativitate a halogenilor şi electropozitivitate a alcalinelor. Prin acest proces se obţin ioni încărcaţi cu sarcini opuse, între care se manifestă forţe de atracţie coulombiene. În ultimă analiză, forţa electrostatică mijlocind legătura chimică, această teorie reia pe o bază superioară teoria lui Berzelius. Numărul electronilor, cedaţi sau preluaţi, determină valenţa ionică —electrovalenţa — elementului, ea fiind pozitivă sau negativă şi egală cu numărul sarcinilor electrice libere ale ionilor.

Elementele care ocupă poziţii de mijloc în perioadele mici nu formează ioni ci molecule cu legătură covalentă. Valabilitatea limitată a teoriei lui Kossel reiese din faptul că la numeroase elemente prin formarea ionilor

Scanned with OKEN Scanner

corespunzători, nu se realizează octetul electronic sau configuraţii de gaz rar, (Cu^+, Ag^+, Zn^{2+}, Hg^{2+}) ci straturi exterioare formate din 18 electroni ($s^2p^6d^{10}$), sau la unele chiar configuraţii electronice variate ($Fe^{2+,3+}$, $Co^{2+,3+}$, Mn^{2+} etc.).

Marea stabilitate a unor molecule formate din acelaşi fel de atomi sau cu caractere apropiate, l-a condus pe Lewis la ipoteza, că structuri electronice de gaz rar se pot realiza şi prin punere în comun de electroni. Astfel apare teoria legăturii covalente, care se poate extinde şi la combinaţiile de ordin superior (combinaţiile complexe) sub forma legăturii covalent-coordinative, în care electronii de legătură pot proveni de la un singur partener. Electronii puşi în comun au spin antiparalel. În ideea realizării octetului sau dubletului de electroni trebuie să se admită că într-o serie de molecule pe lîngă legătura simplă (de 2 electroni), există şi legături duble (de 4 electroni) sau triple de (6 electroni). Astfel în molecula de N_2 se ajunge la o configuraţie stabilă de 10 electroni (deoarece fiecare atom de azot are 5 electroni):

$$:N:::N:$$

Datorită celor 6 electroni comuni, fiecare atom de azot îşi constituie octetul electronic. Cînd atomii care se leagă covalent sînt diferiţi şi molecula în ansamblu (privită ca un edificiu tridimensional) are o structură asimetrică, ea capătă un caracter polar.

La aceste două tipuri de legături chimice se mai adaugă legătura metalică, care uneşte atomii din reţeaua metalică şi legătura intermoleculară, care se stabileşte între moleculele perfect saturate.

De fapt aceste patru tipuri de legături chimice sînt nişte cazuri limită, în practică întîlnindu-se mai ales legături cu caracter de tranziţie, intermediare. Legătura polară este un caz intermediar între legătura ionică şi covalentă, mult mai răspîndită decît cele două extreme.

Trebuie precizat că noţiunea de moleculă îşi păstrează semnificaţia strictă doar în starea gazoasă, unde ea constituie o entitate fizică de-sine-stătătoare. În lichide sau solide individualitatea ei se pierde, astfel că pentru aceste stări formula brută a unei substanţe reprezintă mai mult raportul de combinare interatomic, decît adevărata compoziţie moleculară.

Studiul moleculei trebuie să lămurească pe de-o parte legăturile interatomice şi structura chimică, iar pe de altă parte, relaţia dintre structuă şi proprietăţi. Pe baza metodelor fizico-chimice moderne se pot urmări diferite proprietăţi fizice macroscopice şi microscopice, care dau informaţii despre structura şi proprietăţile moleculelor.

3.1. Electronegativitatea elementelor

Moleculele alcătuite din atomi identici au legături pur covalente şi nepolare, în timp ce moleculele formate din atomi diferiţi pot avea legături parţial covalente şi parţial ionice. Pentru a descrie caracterul legăturilor din şirul mărginit de electrovalenţa pură, de o parte şi covalenţa pură, de altă parte, s-a căutat exprimarea cantitativă a electronegativităţii. Prin electronegativitate se înţelege capacitatea unui atom de a atrage electronii. Mullikan porneşte de la premisa că electronegativitatea unui element este proporţională

Scanned with OKEN Scanner

cu I (energia de ionizare) și A (afinitatea pentru electroni) ambele exprimate în eV. S-a discutat că I este energia necesară pentru îndepărtarea unui electron din atom (în stare gazoasă) cu formarea unui ion pozitiv. Afinitatea pentru electroni este egală cu energia care se eliberează, cînd un atom acceptă un electron, dînd un ion negativ. Ambele mărimi energetice au același sens de variație de-a lungul sistemului periodic: în perioadă, atît energia de ionizare I, cît și afinitatea pentru electroni A, cresc de la stînga la dreapta, iar în grupă, scad de sus în jos. Suma algebrică $I-A$ este o măsură a electronegativității elementelor. În tabelul 3—1 sînt date pentru cîteva elemente atît energiile de ionizare I, cît și afinitățile pentru electroni A, respectiv electronegativitatea $I-A$.

Electronegativitatea, deci, măsoară aptitudinea unui atom de a-și reține proprii electroni și capacitatea de a capta electroni străini. Dacă la toate elementele $I>0$ (trebuie cheltuită energie pentru smulgerea electronilor), $A<0$ la atomii care degajă energie prin alipirea electronilor (halogenii) sau devine pozitiv, respectiv zero la elementele slab electronegative.

Spre deosebire de energiile de ionizare, care se determină exact din date spectroscopice, afinitățile pentru electroni se măsoară cu mai puțină acuratețe, de obicei prin metode indirecte. Singurele valori exacte obținute pînă în prezent sînt ale halogenilor. Metalele alcaline nu au (după cum era de așteptat) afinitate pentru electroni.

După P a u l i n g, se raportează suma $I-A$ pentru un element, la cea a litiului luat ca etalon, obținîndu-se astfel electronegativitatea relativă X:

$$X=\frac{I-A}{I_{Li}-A_{Li}} \qquad (3-1)$$

În tabelul 3—2 sînt date electronegativitățile relative pentru elemente în ordinea aranjării lor în sistemul periodic. Tipul de legătură chimică care se stabilește între 2 atomi depinde de valoarea electronegativității relative a acestora. Dacă cei 2 atomi au electronegativități diferite, ΔX este mare, legătura se realizează prin transfer de electroni (legătura ionică). Dacă cei 2 atomi au electronegativități mari și ΔX între ei este mică, legătura se realizează prin participare de electroni comuni (legătură covalentă). Dacă cei doi atomi au electronegativități mici, diferența ΔX fiind de asemenea mică, legătura se realizează prin electroni mobili în întregul cristal (legătura metalică).

Energii de ionizare și afinități pentru electroni TABELUL 3–1

Element	I(eV)	A(eV)	$I-A$	X
F	17,42	−4,03	21,45	4,0
O	13,62	−3,80	17,42	3,2
Cl	12,96	−3,47	16,70	3,1
I	10,44	−3,30	13,74	2,5
S	10,36	−2,06	12,42	2,3
Li	5,39	0	5,39	1,0
K	4,34	0	4,34	0,8
Cs	3,89	0	3,89	0,7

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 3–2

Electronegativitatea relativă a unor elemente

					H			
					2,1			
Li			Be		B	C	N	O	F
1			1,5		2	2,5	3	3,5	4
Na		Mg	Al	Si	P	S	Cl		
0,9		1,2	1,5	1,8	2,1	2,5	3		
K	Ca	Sc	Ti	Ge	As	Se	Br		
0,8	1	1,3	1,5	1,8	2	2,4	2,9		
Rb	Sr	Y	Zr	Sn	Sb	Te	I		
0,8	1	1,3	1,4	1,8	1,9	2,3	2,5		
Cs	Ba								
0,7	0,9								

TABELUL 3–3

Procentajul legăturii ionice

$\Delta X = X_B - X_C$	% caracter ionic
0,1	0
0,2	1
0,4	4
0,8	15
1	22
1,4	39
2	63
2,4	76
2,8	86
3,2	92
4	100

Într-o moleculă polară, parțial ionică și parțial covalentă, Pauling a calculat procentajul de legătură ionică, în funcție de diferența de electronegativități ΔX, cu ajutorul relației:

$$\% \text{ legătură ionică} = 1 - e^{-1/4 \Delta x^2} \quad (3-2)$$

Proporția ionică a legăturii chimice este dată în tabelul 3–3. Dacă în cazul moleculei de H—Cl (gazos) $\Delta X = 0{,}9$ respectiv = 18%, legătura C—H din molecula de CH_4 are $\Delta X = 0{,}3$ respectiv =4%, ponderea legăturii ionice fiind mult mai mică în ultimul caz.

3.2. Legătura ionică — energia de legătură

Kossel a reluat teoria dualistă a lui Berzelius, punînd-o de acord cu concepțiile moderne asupra structurii electronice a atomului (1916). El a scos în evidență faptul că în procesul de pierdere sau cîștig de electroni, se tinde la formarea unei structuri electronice asemănătoare gazelor rare. Legătura ionică are o natură electrostatică, forța de atracție electrostatică dintre ionii de semn opus, fiind dată de legea lui Coulomb. Această forță derivînd dintr-un cîmp electric de simetrie sferică în jurul ionilor, legătura ionică nu se saturează și nici nu este dirijată, noțiunea de moleculă are un sens formal, indicînd doar raportul dintre numărul diferiților ioni din substanță. Acest raport este determinat în primul rînd de neutralizarea electronică a ionilor. Deoarece legătura ionică se manifestă între ioni în rețea cristalină sau în topitură (și foarte rar la o pereche de ioni în fază gazoasă) trebuie să se țină cont și de energia de rețea, precum și de faptul că atracția între ioni se realizează pînă la o anumită distanță, la care devine considerabilă respingerea straturilor electronice.

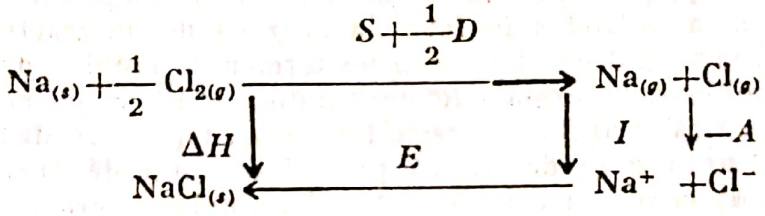
Scanned with OKEN Scanner

Pentru a putea exemplifica aplicarea criteriului energetic la formarea ionilor să considerăm cazul formării concomitente a ionilor Na^+ și Cl^-, ținînd cont de energia de ionizare a sodiului (5,12 eV) și afinitatea pentru electroni a clorului (−3,79 eV):

$$Na + Cl = Na^+ + Cl^- \quad +1{,}33 \text{ eV } (30{,}66 \text{ kcal/mol})$$

Atît energia de ionizare I, cît și afinitatea pentru electroni A, se referă la atomii gazoși. Formarea perechii de ioni este un proces endoterm la care se absorb 30,66 Kcal pentru un iongram de sodiu și clor. Condițiile energetice fiind nefavorabile, încheierii transformărilor cu aceste procese, ele se continuă cu combinarea ionilor pentru a forma un cristal, un lichid sau vapori de sare (în funcție de temperatură). Energia de formare a combinațiilor ionice (cristale, lichide ionice sau molecule ionice gazoase) din ioni izolați, raportați la un mol de substanță, măsoară tăria legăturii ionice.

Energia de formare E, a combinațiilor polare din ioni, se obține pentru cristale cu ajutorul ciclului de transformări al lui Haber-Born (pornind de la sodiu solid și clor molecular):



în care S este energia de sublimare a sodiului (26 kcal)
D este energia de disociere a moleculelor Cl_2 (57,2 kcal)
I este energia de ionizare a elementului Na (118 kcal)
A este afinitatea pentru electroni a elementului Cl (87,3 kcal)
ΔH este căldura de formare a moleculei din substanțele Na și Cl_2 (98 kcal)

Cum energia de formare a substanței $NaCl_{(s)}$ nu depinde de calea pe care se face transformarea rezultă că:

$$\Delta H = S + \frac{1}{2} D + I - A + E \qquad (3-3)$$

de unde $E = -183{,}3$ kcal/mol.

Această energie de formare E, luată cu semn schimbat, dă așa-numita energie de rețea, E_r, respectiv energia necesară pentru a desface rețeaua cristalină în ionii constituenți. Energia de rețea este totdeauna pozitivă. Energia de formare a lichidelor ionice nu diferă mult de energia de rețea. Pentru halogenurile alcaline la temperatura de topire ea diferă cu 6 kcal, ceea ce reprezintă în medie căldura de topire.

Acest calcul sumar arată că în cazul formării unei perechi de ioni din atomi neutri, sistemul se stabilizează prin atracția ionilor pînă la o distanță de echilibru, degajîndu-se energia de formare E.

Dacă în perioadele scurte, primele elemente pierd electroni iar ultimele cîștigă, pentru a atinge configurația electronică a gazului rar, în perioadele lungi, primele 10 elemente pierd de preferință electronii s, comportîndu-se ca metale. Valența este variabilă deoarece la electronii s se pot adăuga și electroni d (substratul d nefiind complet). După completarea substratului d,

Scanned with OKEN Scanner

elementele au pe penultimul strat 18 electroni, ceea ce face ca la început acestea să piardă cu uşurinţă electronii *s* şi *p* de pe ultimul strat. Pe măsură ce substratul *p* se apropie de limita maximă de 6 electroni, creşte capacitatea de a capta electroni pentru completarea acestuia, ca şi în perioadele scurte. Aşa se explică numărul mare de elemente cu caracter metalic.

Electrovalenţa pozitivă este egală cu numărul de electroni pierduţi de atomi pentru a ajunge la o structură a ultimului strat electronic de 8 sau 18 electroni. Ea nu poate depăşi valoarea 8.

Electrovalenţa negativă este egală cu numărul de electroni pe care-i poate cîştiga atomul, pentru a atinge configuraţia de gaz rar. Ea nu poate depăşi valoarea 4.

Teoria lui K o s s e l a extins acest mecanism, chiar la elemente care nu dau compuşi ionici. Astfel azotul care posedă 5 electroni de valenţă, ar putea să primească încă 3, sau să-i piardă pe cei 5. Asemenea generalizări nu au însă decît o valoare formală. Cu cît elementele sînt plasate în sistemul periodic mai departe de gazele rare, tendinţa lor de a forma compuşi ionici scade. Valenţa +3 se întîlneşte rar, iar valenţa —3 sau —4 este absolut necunoscută la ionii simpli, ea se întîlneşte numai la ioni complecşi.

M a x B o r n a introdus în formula energiei de interacţiune electrostatică, pe lîngă termenul de atracţie şi un termen de repulsie al norilor electronici ai celor doi ioni, de forma a/R^n unde n ($6<n<12$) se obţine prin calcule de mecanică cuantică şi arată că aceste forţe scad repede cu distanţa interatomică R. Constanta a se determină punînd condiţia de energie minimă, pentru distanţa de echilibru a ionilor. Astfel formula generală a energiei de interacţie coulombiană devine:

$$E_p = -K\frac{q^2}{R} + K\frac{a}{R^n} \qquad (3-4)$$

unde q este sarcina ionilor (presupusă de aceeaşi mărime iar K este $1/4\pi\varepsilon_0$). Variaţia energiei potenţiale cu distanţa este redată în figura (3-1) unde cele două curbe punctate corespund celor doi termeni izolaţi ai ecuaţiei (de repulsie partea pozitivă şi de atracţie, cea negativă). În stare de echilibru —la distanţa R_0 — energia potenţială fiind minimă, derivata (dE_p/dR) va fi nulă:

$$\left(\frac{dE}{dR}\right)_{R\to R_0} = \frac{Kq^2}{R_0^2} - \frac{Kna}{R_0^{n+1}} = 0 \qquad (3-5)$$

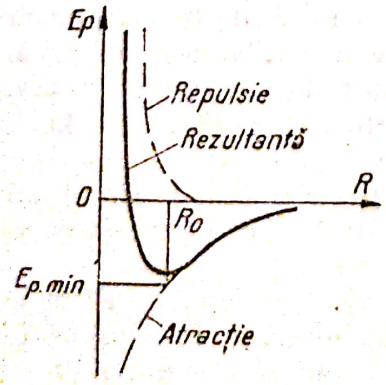


Fig. 3-1. Curba energiei potenţiale în legătura ionică.

de unde se obţine valoarea lui a:

$$a = \frac{Kq^2}{n} R_0^{n-1} \qquad (3-6)$$

care se înlocuieşte în expresia (3—4) rezultînd:

$$E_{min} = -\frac{Kq^2}{R_0} + \frac{Kq^2}{nR_0} = -\frac{Kq^2}{R_0}\left(1 - \frac{1}{n}\right) \qquad (3-7)$$

cum $n>>1$, aceasta se poate reduce la: $E_p = -\frac{Kq^2}{R}$ (3—8)

Scanned with OKEN Scanner

Diferența între E_{min} și E_p este foarte mică și deci neglijabilă. Aceste considerații arată că în primă aproximație se poate lua în considerare numai relația lui Kossel care ține cont de atracția interionică, neglijîndu-se termenul de repulsie a norilor electronici. Din figura 3-1 se observă că pentru distanțe mai mari decît raza de echilibru, R_0, curba rezultantă și cea dată de relația lui Kossel, coincid.

Pentru un mol de perechi de ioni (în faza gazoasă) energia de legătură U va fi dată de produsul:

$$U = \mathcal{N} \cdot E_{min} \simeq \mathcal{N} \cdot E_p \qquad (3-9)$$

În cazul KCl (în fază gazoasă) moleculele sînt alcătuite din perechi de ioni. Cu ajutorul spectrului de rotație se găsește distanța $R_0 = 2{,}8$ Å $= 2{,}8 \cdot 10^{-10}$ m, între nuclee. Energia de legătură va fi:

$$U = \mathcal{N} \cdot E_p = -\frac{\mathcal{N} \cdot K \cdot q^2}{R_0} = \frac{\mathcal{N} \cdot K \cdot e^2}{R_0}$$

unde $\mathcal{N} = 6{,}022 \cdot 10^{23}$; $K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9 \cdot 10^9$: $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ C

Se obține pentru U valoarea -118 kcal/mol $= -495$ kJ/mol în foarte bună concordanță cu cea dată de spectrul de vibrație: $D = 115$ kcal/mol.

Dacă se face însă calculul pentru HCl gazos, știind că $R_0 = 1{,}28$ Å $= 1{,}28 \cdot 10^{-10}$ m, se obține:

$$U = -1040 \text{ kJ/mol} = -260 \text{ kcal/mol}$$

valoarea mult diferită de cea obținută din spectru de vibrație: $D = 102$ kcal/mol, ceea ce arată că ipoteza legăturii ionice în molecula de HCl este eronată.

Valoarea lui U este comparabilă cu cea a lui E (energia de formare) obținută cu ajutorul ciclului Haber-Born.

Acest calcul este valabil pentru perechile de ioni în fază gazoasă. În rețeaua cristalină, calculele se complică deoarece un ion este înconjurat de mai mulți ioni de semn opus, iar la distanță mai mare, de alți ioni de același semn ș.a.m.d.

Energia de rețea E_r se obține însumînd interacțiile ionilor din cristal:

$$E_r = \mathcal{N} \sum E_p - \frac{B}{R_0^n} \qquad (3-10)$$

unde prin termenul al doilea s-au notat interacțiile de repulsie (B fiind o constantă de rețea).

Faptul că energiile de rețea E_r astfel calculate sînt mai mari decît energiile de formare E sau de legătură U, denotă că forma cristalină este o stare prin excelență stabilă, a acestor combinații.

Distanțele interionice, R_0, din rețelele cristaline se determină prin difracția razelor X în cristale. Distanțele interionice s-au dovedit a avea un caracter aditiv și de aceea se asimilează ionii din cristal ca sfere rigide în contact, R_0 fiind suma $r_+ + r_-$ (suma razelor ionice).

Legăturile ionice fiind destul de puternice (de ordinul 10^2 kcal $= 10^2$ kJ) sînt necesare forțe puternice pentru a le rupe. De aceea punctele de topire ale cristalelor ionice (săruri, hidroxizi etc.) sînt de ordinul a 1000°C.

Scanned with OKEN Scanner

Compușii ionici se dizolvă în solvenți polari cu constantă dielectrică mare. Conform legii lui C o u l o m b, acești dizolvanți micșorează forțele electrostatice care rețin ionii în rețeaua cristalină, interacționînd cu aceștia și ducînd la fenomenul de solvatare. Energia necesară ruperii rețelei cristaline provine în parte din energia de solvatare. De aceea majoritatea compușilor anorganici cu structură ionică se dizolvă în apă, soluțiile fiind bune conducătoare de electricitate.

Ținînd cont de faptul că în primă aproximație relația lui K o s s e l se poate considera valabilă, ea arată că energia de interacțiune ionică crește cu sarcina acestora și scade cu distanța R_0.

Să urmărim influența exercitată de sarcina și raza ionică, asupra fenomenului de disociere ionică, deci asupra tăriei electrolitului respectiv (mai ales acid sau bază) în stare dizolvată sau topită.

În seria de hidracizi (în soluții apoase):

$$HF<HCl<HBr<HJ \text{ sau } H_2O<H_2S<H_2Se<H_2Te$$

odată cu creșterea razei anionului, scade energia de interacțiune electrostatică ceea ce duce la o creștere a disocierii acide. Aceeași variație se observă în seria bazelor alcaline, la care tăria crește cu dimensiunea cationului:

$$LiOH<NaOH<KOH<RbOH<CsOH$$

Creșterea sarcinii ionice conduce la o creștere a energiei de interacțiune și implicit la reducerea disociației. De exemplu în seria de compuși hidrogenați:

$$HF>H_2O>H_3N>CH_4$$

tendința de ionizare scade de la stînga la dreapta (conducînd de fapt la scăderea polarității moleculei).

Influența simultană a sarcinii și razei ionului se manifestă în șirul de compuși ipotetici $X(OH)_n$ ai perioadei a III-a:

$$NaOH,\ Mg(OH)_2,\ Al(OH)_3,\ Si(OH)_4,\ P(OH)_5,\ S(OH)_6,\ Cl(OH)_7$$

în care valența cationului X^{n+} crește progresiv, odată cu scăderea razei. Disocierea ionului OH^- scade, datorită creșterii energiei de interacțiune, odată cu aceasta scăzînd caracterul bazic ($Al(OH)_3$ e amfoter). Ionii Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}, Cl^{7+} (ipotetici) fixează tot mai puternic ionii de O^{2-} respingînd în aceeași măsură protonii H^+, astfel iau naștere anionii: SiO_4^{4-}, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, ClO_4^-, tăria acizilor respectivi fiind în creștere (odată cu aceasta se produce eliminarea unui număr progresiv de molecule de apă).

3.3. Legătura covalentă

Ideea punerii în comun de electroni (L e w i s — 1916) a reușit să explice formarea unui mare număr de molecule formate din același fel de atomi sau din atomi diferiți. Regula octetului de electroni are însă și o serie de abateri. Astfel octetul este incomplet la BCl_3, iar pe de altă parte se pot forma combinații care conțin 10, 12, 14 sau 16 electroni comuni (PCl_5, SF_6, IF_7 etc.).

Numărul covalențelor este determinat de numărul orbitalilor disponibili sau de numărul electronilor impari din stratul de valență. Elementele din

perioada a 2-a, avînd pe nivelul 2, cei patru orbitali de valenţă, pot forma maximum patru covalenţe. Elementele perioadei a 3-a ar trebui să formeze nouă covalenţe, deoarece stratul de valenţă prezintă nouă orbitali. În realitate numărul de covalenţe este mai mic, fiind limitat de considerente volumetrice sau de numărul electronilor impari, pe orbitalii incompleţi. Astfel se cunosc SF_6, TeF_6, în timp ce la clor se pot forma doar SCl_4, $TeCl_4$, din cauza volumului mare al acestuia.

Toate cazurile amintite conţin legături bielectronice-bicentrice. În ultima vreme s-a recunoscut şi existenţa unor legături bielectronice-policentrice. Astfel în cazul ionului H_3^+, cei doi electroni aparţin celor trei nuclee. Combinarea protonului cu molecula de hidrogen este un proces exoterm, energia fiind de 70 kcal/mol, ceea ce măsoară stabilitate ionului H_3^+. Tot o astfel de legătură bielectronică-tricentrică este în molecula de B_2H_6.

Un tip special de legătură este cea monoelectronică. Astfel energia legăturii în ionul H_2^+ este de 62 kcal/mol, în timp ce în molecula de H_2 este de 103 kcal/mol. Deci legătura de un electron are o energie ceva mai mare decît jumătate din cea bielectronică.

În sfîrşit legătura trielectronică a fost explicată de către P a u l i n g (1931) prin mecanica cuantică. Cel mai simplu compus în care apare este molecula ion He_2^+. Energia de legătură în această moleculă-ion este de 55 kcal/mol pentru distanţa interatomică de 1,09 Å. În molecula de NO este de asemenea admisă existenţa unei legături trielectronice, deoarece distanţa interatomică este de 1,15 Å, cuprinsă între valorile de 1,2 Å în legătura dublă $-N=O$ şi 1,1 Å în legătura triplă $(:N\equiv O:)^+$.

3.3.1. Molecula de hidrogen în mecanica cuantică

H e i t l e r şi L o n d o n, în 1927, au aplicat mecanica cuantică la studiul celei mai simple molecule, molecula de hidrogen. Pe această cale a fost clarificată natura legăturii chimice, realizîndu-se astfel un alt mare succes al chimiei cuantice.

Molecula de H_2 este formată din patru corpuri: 2 nuclee şi 2 electroni. Descrierea mişcării unui astfel de sistem este dificilă şi se rezolvă prin aproximaţii. Sistemul celor patru particule este redat în figura 3-2. Se consideră că în starea de echilibru, distanţa R dintre cele două nuclee (a şi b) este constantă (aproximaţia Born-Oppenheimer). Ecuaţia lui S c h r ö d i n g e r, aplicată acestui sistem va fi:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}+\frac{8\pi^2 m_e}{h^2}\cdot(E-U)\psi=0 \qquad (3\text{-}11)$$

Laplacianul depinde în acest caz de coordonatele celor doi electroni. Termenul de energie potenţială U este de asemenea format din mai mulţi termeni: patru de atracţie ai celor doi electroni 1 şi 2 de către nucleele a şi b şi doi de respingere a nucleelor şi electronilor între ei.

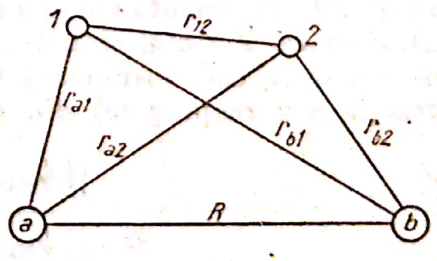


Fig. 3-2. Sistemul celor patru particule care alcătuiesc molecula de H_2.

$$U=-K\left(\frac{e^2}{ra_1}+\frac{e^2}{rb_2}+\frac{e^2}{rb_1}+\frac{e^2}{ra_2}-\frac{e^2}{R}-\frac{e^2}{r}\right) \text{ unde } K=\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad (3-12)$$

Pentru rezolvarea ecuației (3—11) se recurge la metoda perturbațiilor care fusese folosită de Heisenberg în cazul atomului de heliu.

Notînd cu ψ_{a1} funcția orbitală hidrogenoidă a electronului 1 situat în atomul a și cu ψ_{b2} aceeași funcție a electronului 2 în atomul b, sistemul neperturbat poate fi descris de una din funcțiile produs:

$$\psi_{a1}\psi_{b2} \text{ sau } \psi_{b1}\psi_{a2} \qquad (3-13)$$

Datorită indiscernabilității electronului soluția $\psi_{a1}\psi_{b2}$ este echivalentă cu soluția $\psi_{a2}\psi_{b1}$, în care electronul 2 este legat de nucleul a și electronul 1 de nucleul b. Dacă produsul funcțiilor $\psi_a\psi_b$ este o soluție a sistemului, atunci și combinația lor liniară este o soluție:

$$\psi\pm=\psi_{a1}\psi_{b2}\pm\psi_{a2}\psi_{b1} \qquad (3-14)$$

Semnul + sau — definește în soluția generală funcția simetrică și cea antisimetrică. Prin schimbarea coordonatelor celor doi electroni funcția simetrică ψ_+ nu-și schimbă semnul ca cea antisimetrică ψ_-.

Ca semnificație fizică, această combinație liniară exprimă tocmai formularea matematică a ideii lui Lewis, de pereche de electroni comuni (1 și 2) nucleelor a și b.

Conform principiului lui Pauli, în funcția de undă globală, funcția orbitală ψ_+ este asociată cu spinii electronici antiparaleli, în timp ce funcția orbitală ψ_- este asociată cu spinii electronici paraleli.

Patratul funcției $/\psi/^2$ reprezintă distribuția sarcinii electrice:

$$/\psi\pm/^2=/\psi_{a1}/^2\,/\psi_{b2}/^2+/\psi_{a2}/^2\,/\psi_{b1}/^2\pm2\,\psi_{a1}\psi_{b2}\psi_{a2}\psi_{b1} \qquad (3-15)$$

Primii doi termeni, care corespund electronilor fixați la cele 2 nuclee, sînt interpretați ca fiind termenii ce determină partea coulombiană a energiei de interacțiune, în timp ce al treilea termen determină energia de schimb a sistemului, care reprezintă un supliment energetic datorat posibilității de inter-schimb a celor două particule identice.

Aplicînd calculul perturbațiilor și rezolvînd ecuația (3—11) pentru sistemul molecular, se obțin pentru energia sistemului două valori: E_+ (simetric) și E_- (antisimetric) de forma:

$$E_+=2E_0+\frac{C+A}{1+S} \quad \text{și} \quad E_-=2E_0+\frac{C-A}{1-S} \qquad (3-16)$$

în care $2E_0$ reprezintă energia sistemului (de 2 ori energia atomului de hidrogen E_0), cînd cei 2 atomi sînt depărtați și nu se influențează; C este o integrală coulombiană, care însumează toate efectele electrostatice de interacțiune (de atracție sau respingere) din sistem, de forma:

$$\iint\psi_{a(1)}\psi_{b(2)}\hat{H}\psi_{a(1)}\psi_{b(2)}d\upsilon_1d\upsilon_2 \qquad (3-17)$$

$$\text{sau } \iint\psi_{b(1)}\psi_{a(2)}\hat{H}\psi_{b(1)}\psi_{a(2)}d\upsilon_1d\upsilon_2 \qquad (3-18)$$

A este o integrală de schimb (cu valoare negativă) care nu are corespondent în mecanica clasică și rezultă din posibilitatea de schimb a celor 2 electroni

Scanned with OKEN Scanner

(particule identice), care-şi pot schimba coordonatele fără ca funcţia de undă a sistemului să se schimbe, de forma:

$$\iint \psi_{a(1)}\psi_{b(2)}\,\hat{H}\psi_{a(2)}\psi_{b(1)}\,d\tau_1 d\tau_2 \qquad (3-19)$$

S este o integrală de suprapunere de forma:

$$S=\int \psi_a\psi_b\,d\tau \qquad (3-20)$$

care măsoară energia de legătură între cei doi atomi. Cînd atomii sînt îndepărtaţi, suprapunerea funcţiilor este nulă, iar $S=0$. Cînd cei doi atomi se suprapun complet, integrala se transformă în condiţia de normare $S=1$. În starea de echilibru: $0<S<1$. Această integrală măsoară gradul de suprapunere a celor 2 orbitali atomici şi determină în primă aproximaţie tăria legăturii.

Dacă se reprezintă grafic valorile energiei (figura 3-3) în funcţie de distanţa interatomică R, se observă că curba lui E_+ (cal-

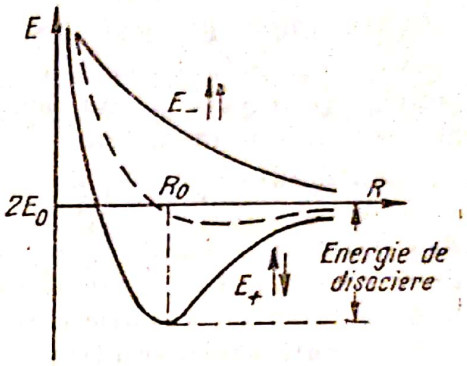


Fig. 3-3. Curbele energiei moleculei de H_2 pentru spini paralleli şi antiparaleli.

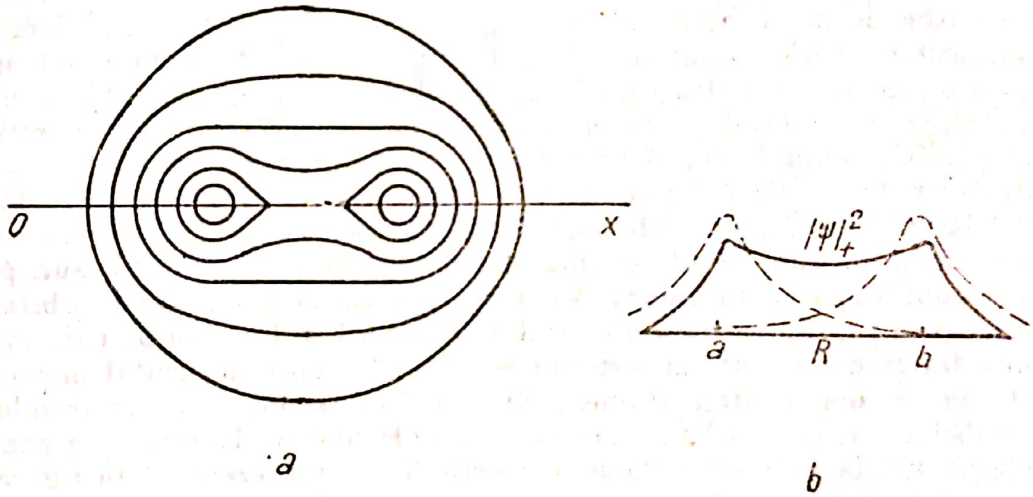


Fig. 3-4. Probabilitatea de a întîlni electronul în molecula de H_2 cu spini antiparaleli $|\psi_+|^2$: a) reprezentare sub formă de hartă a curbelor de aceeaşi probabilitate; b) secţiune după axa O-X.

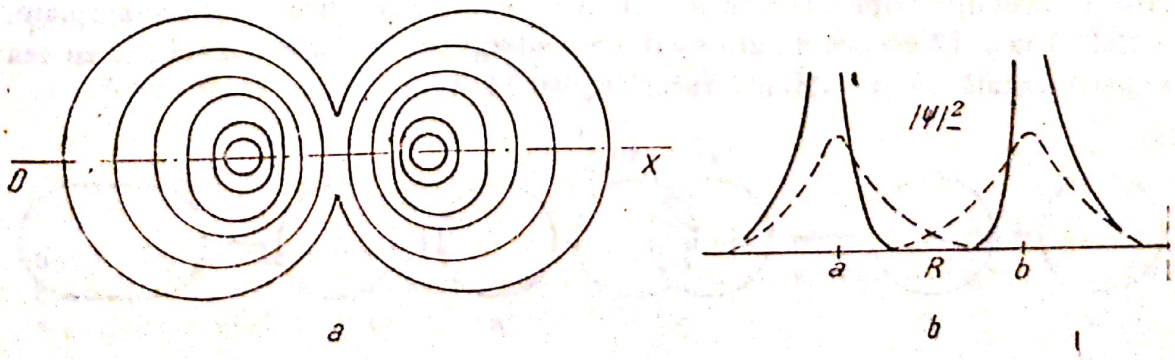


Fig. 3-5. Probabilitatea de a întîlni electronul în molecula fictivă de H_2 cu spinii paralleli $|\psi_-|^2$.

Scanned with OKEN Scanner

culată cu funcţia ψ_+ (cînd spinii sînt antiparaleli) prezintă un minim pentru raza $R_0 = 0{,}86$ Å şi energia $E_{min} = 3{,}2$ eV. (Valorile experimentale sînt: $R_0 = 0{,}74$ Å şi $E_{min} = 4{,}74$ eV.) Un minim al energiei (în funcţie de distanţa interatomică) reprezintă un sistem stabil şi deci prevede posibilitatea principală de formare a legăturii.

Curba de variaţie a lui E (calculată cu funcţia ψ_- cînd spinii sînt paraleli) este tot timpul pozitivă, ceea ce indică respingerea atomilor.

Curba punctată care s-a calculat neglijînd proprietatea de schimb a electronilor (integrala A) nu poate explica formarea legăturii deoarece minimul ei este aproape inexistent.

Calculîndu-se liniile de izodensitate ale distribuţiei de sarcină electrică date de $|\psi_+|^2$ (fig. 3-4, *a*) şi $|\psi_-|^2$ (fig. 3-5, *a*) se observă că în primul caz distribuţia densităţii corespunde concentrării norului electronic între cele două nuclee, în timp ce în al doilea caz electronii tind să se depărteze de centrul moleculei. Prima situaţie corespunde stării stabile a moleculei, cînd electronii cu spin antiparalel se atrag (spin total nul), iar cea de-a doua, stării instabile cînd electronii au spin paralel şi se resping (spin total 1). În figurile 3-4, 3-5 *b* sînt redate secţiuni după axa nucleelor, în cele două stări. Aceste reprezentări fiind destul de complicate, în practică se reprezintă norul electronic printr-o singură curbă de nivel, astfel aleasă încît să includă partea cea mai mare a norului electronic (de exemplu 90%). În figura 3-6 este redată schematic formarea moleculei de hidrogen din atomi, după acest mod de reprezentare. În general, pentru a înţelege un mare număr de legături chimice, s-a convenit să se reprezinte numai orbitalii atomici parţial suprapuşi, indicîndu-se astfel legătura prin electronii comuni ambilor atomi. Astfel liniuţa de valenţă din chimia clasică corespunde sub aspect mecanico-cuantic, suprapunerii orbitalilor atomici, pe care se află cel mai des doi electroni (în unele cazuri pot fi trei sau unul singur). În figura 3-7 este reprezentată formarea orbitalului molecular prin suprapunerea a doi orbitali atomici 1 *s*. Funcţia ψ_+ care descrie legătura dintre cei doi atomi, este de fapt funcţia norului orbital molecular, format din cei doi orbitali atomici. El se referă la mişcarea electronilor în jurul ambelor nuclee şi se numeşte orbital molecular σ. Exprimarea cantitativă a legăturii, dată de integrala de acoperire S este reprezentată în figura 3-6 prin suprafaţa haşurată.

Energia corespunzătoare distanţei de echilibru R_0 în molecula de hidrogen, s-a evaluat la 3,2 eV=72 kcal, deosebită de cea experimental determinată (103 kcal/mol). Ulterior James a efectuat calcule în aproximaţii superioare, astfel că la a 17-a aproximaţie, valoarea energiei de disociere a coincis cu cea experimentală ca şi valoarea razei (R_0=0,74 Å).

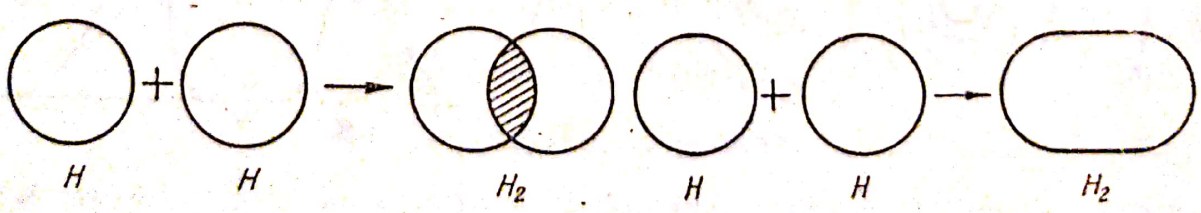


Fig. 3-6. Schema formării moleculei de H_2. *Fig. 3-7. Formarea orbitalului molecular σ.*

Scanned with OKEN Scanner

Calcule analoage s-au efectuat și pentru alte molecule simple ca: LiH, BeH^+, Li_2, LiF, CH, N_2, O_2 etc. Cu creșterea numărului de electroni din moleculă, aceste calcule devin incomparabil mai complicate, față de molecula de H_2.

3.3.2. Hibridizarea orbitalilor atomici

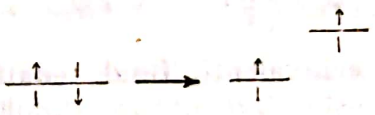
Pentru a stabili legături chimice, orbitalii de tip *s* sau *p* se suprapun, tăria legăturii fiind determinată de gradul de suprapunere al orbitalilor. Dar înafara orbitalilor atomici *s* și *p* experiența a impus și admiterea altui tip de orbitali atomici, care poartă numele de *hibrizi*.

Dacă se urmăresc posibilitățile de legătură ale celor 8 elemente din perioada a 2-a, se observă că în cazul litiului, configurația electronică de $2s^1$ dă posibilitatea de a forma legături ionice, cînd partenerul este puternic electronegativ, prin pierderea electronului:

$$Li \xrightarrow{-e^-} Li^+$$

Există însă, ca și la hidrogen, posibilitatea de a forma o legătură covalentă, prin suprapunerea orbitalului atomic *s* cu un alt orbital (atunci cînd diferența de electronegativitate este suficient de mică). Cel mai bine se realizează această posibilitate, cînd partenerul este tot un atom de litiu, formîndu-se orbitalul molecular σ în molecula de Li_2 (identificată spectral în vaporii de litiu).

În cazul beriliului configurația electronică de $2s^2$ explică bivalența, numai dacă se admite promovarea unui electron *s* pe orbitalul *p* (de energie ușor mărită), diferența de energie fiind compensată de energia degajată la formarea legăturii chimice.



Cum cele două legături realizate de atomul de Be cu diferiți parteneri sînt la fel de puternice, trebuie să se admită că în locul celor doi orbitali de diferite simetrii, se formează doi orbitali identici „hibrizi" ale căror funcții de undă sînt o combinare liniară a funcțiilor *s* și *p* pure. Orbitalii hibrizi prezintă proprietăți direcționale și de suprapunere, diferite de orbitalii puri. Admițînd că se realizează combinația liniară a orbitalui ψ_s cu ψ_p, adică *hibridizarea sp* sau *digonală*, se obțin orbitalii hibrizi cu funcția ψ_h:

$$\psi_h = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s \pm \psi_p) \qquad (3-21)$$

unde $1/\sqrt{2}$ este constanta de normare a hibridului. Schematic formarea hibrizilor *sp* din combinația liniară $\psi_s \pm \psi_p$ se observă în figura 3-8 unde s-au reprezentat orbitalii p_z, *s* și cei 2 hibrizi:

$$\psi_s + \psi_{p_z} \text{ și } \psi_s - \psi_{p_z}$$

Scanned with OKEN Scanner

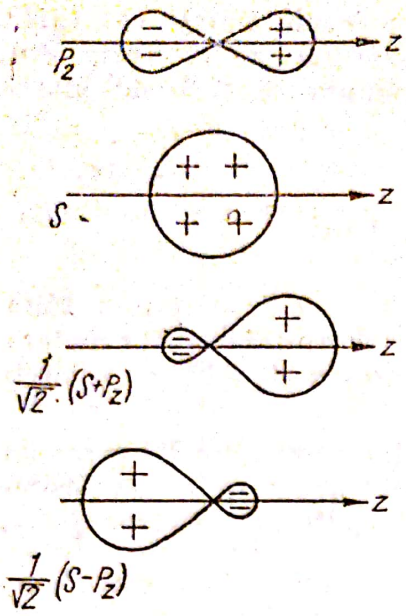
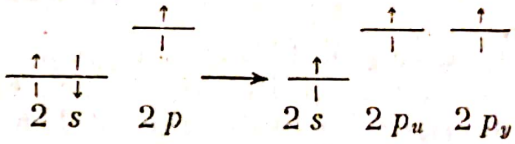


Fig. 3-8. Orbitalii s, p și hibrizi.

Maximul densității de sarcină a celor 2 hibrizi se află pe direcția axei z, în cele două sensuri ale ei, conform figurii 3-9.

După cum se observă orbitalii hibrizi seamănă cu orbitalii p, dar sînt deformați avînd un lob mărit (în direcția căruia se stabilește legătura chimică) și unul mult micșorat. De aceea la formarea legăturii, suprapunerea orbitalilor hibrizi este mai mare decît la orbitalii s sau p puri, tăria legăturii fiind și ea mai mare. Nivelul energetic al orbitalilor hibrizi este intermediar între cel al orbitalilor s și p. În cazul combinației $BeCl_2$, cei doi hibrizi ai beriliului se întrepătrund cu cîte un orbital p al atomului de clor, rezultînd o moleculă cu structură liniară (unghi de valență de 180°).

Analog se poate discuta și cazul atomului de bor, la care se produce promovarea:

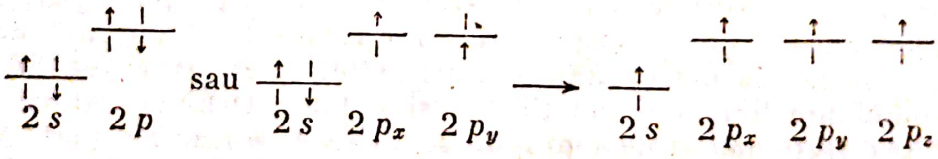


urmată de o *hibridizare* sp^2 în care se formează trei orbitali hibrizi dispuși *trigonal*. Direcțiile între cei trei hibrizi formează unghiuri de 120°. Funcțiile orbitalilor hibrizi trigonali se obțin tot prin combinarea liniară a funcțiilor orbitalilor ψ_s cu ψ_{p_x} și ψ_{p_y}. Hibridul orientat pe direcția axei x, are funcția ψ_h:

$$\psi_h = \frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_s + \sqrt{2}\,\psi_{px}) \qquad (3-22)$$

ceilalți doi orbitali hibrizi echivalenți, fiind redați în figura 3-10. Atomul de bor, prin intermediul acestor trei hibrizi, stabilește legături cu orbitali s sau p ai altor atomi, formînd molecule plane, cu simetrie triunghiulară.

În cazul atomului de carbon, promovarea conduce la configurația:



Hibridizarea sp^3 a unui orbital s cu 3 orbitali p este de tip *tetraedric*, conducînd la patru orbitali hibrizi repartizați pe direcțiile vîrfurilor tetraedrului regulat. Funcțiile celor patru orbitali hibrizi se obțin prin combinarea liniară a func-

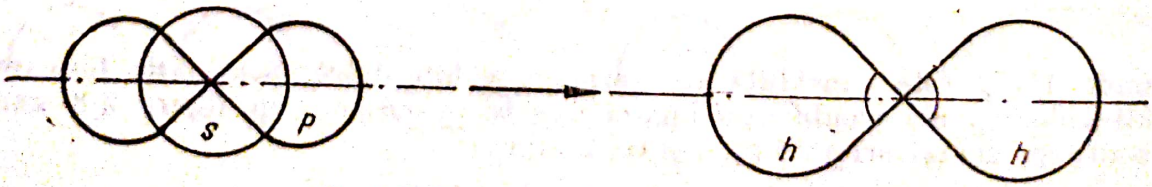


Fig. 3-9. Formarea orbitalului hibrid sp.

Scanned with OKEN Scanner

ţiilor orbitalilor *s* cu cele ale orbitalilor p_x, p_y şi p_z. Unghiurile între cei patru hibrizi sînt de 109°28′. Cu cei patru orbitali hibrizi, atomul de carbon stabileşte legături σ cu alţi orbitali *s*, *p* sau hibrizi ai partenerilor de reacţie.

În concluzie prin *hibridizare* (*sp* sau sp^2 respectiv sp^3) *orbitalii îşi uniformizează proprietăţile esenţiale, căpătînd un caracter mixt*. Acest lucru a fost impus de experienţă, care a stabilit echivalenţa legăturilor chimice cerînd identitatea stărilor tuturor electronilor de valenţă implicaţi în legături.

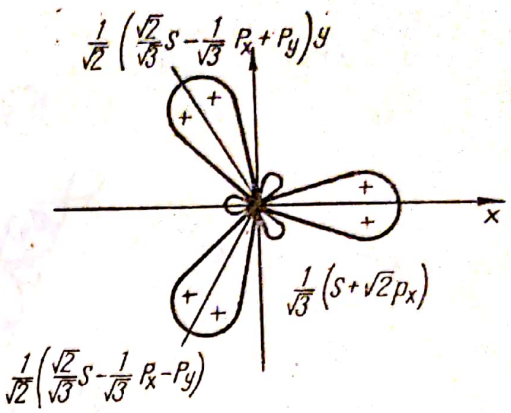


Fig. 3-10. Hibrizi sp^2.

Azotul şi oxigenul formează de asemenea hibrizi sp^3, dar o parte din orbitalii hibrizi tetragonali sînt populaţi cu perechile de electroni neparticipanţi proprii. Amoniacul are un orbital hibrid neangajat în legătura chimică, iar apa are doi astfel de orbitali, ocupaţi cu electroni neparticipanţi. Electronii neparticipanţi (perechi) se pot angaja în legături chimice cu atomi sau ioni deficitari în electroni (cu orbitali nepopulaţi). În figura 3-11 sînt redate exemple de structuri stabilite de orbitalii hibrizi. Molecula de NH_3 poate stabili o legătură cu un ion de H^+ formînd ionul de amoniu NH_4^+ (azotul din NH_3 stabileşte astfel a patra legătură, prin electronii neparticipanţi). Tot aşa molecula de H_2O poate angaja electronii neparticipanţi într-o legătură cu ionul de H^+ (proton) care are un orbital *s* nepopulat. Se formează ionul de hidroniu H_3O^+. Unghiurile dintre valenţe (107° în NH_3 şi 105° în H_2O) sînt apropiate de cel teoretic al tetraedrului (109°28′). Tot o structură tetraedrică prezintă ionul BF_4^- care se formează din BF_3 prin adiţie de ion F^- (de data aceasta legătura se realizează prin perechea de electroni neparticipanţi ai fluorului).

La hibridizare pot participa şi electroni *d*, de pe acelaşi strat, sau de pe stratul inferior, la elementele din perioadele superioare. Orbitalii hibrizi, obţinuţi cu participarea electronilor *d*, duc la formarea unor molecule cu alte simetrii decît cele întîlnite la tipul *sp*, sp^2 sau sp^3. Hibridizarea dsp^2 (întîlnită la complecşii Pt^{II}) are o simetrie pătratică plană, iar cea sp^3d conduce la molecule bipiramidal triunghiulare (PCl_5). În multe combinaţii complexe se întîlneşte hibridizarea d^2sp^3 care conduce la o simetrie octaedrică (complecşi ai Pt^{IV}, Fe^{III}, Cr^{III} etc.) (figura 3-11).

3.3.3. Legături σ şi π

Toate cazurile examinate se referă la tipul unei legături chimice simple, denumită legătura σ. În acest caz norul electronic, care formează această legătură, este distribuit simetric în jurul axei ce uneşte nucleele atomice. Dovada experimentală a acestei simetrii a norului electronic în legătura σ este posibilitatea rotaţiei libere a unei părţi din moleculă, faţă de cealaltă. Un exemplu îl reprezintă rotaţia liberă a celor două grupe de atomi din molecula de $H_3C—CH_3$.

Scanned with OKEN Scanner

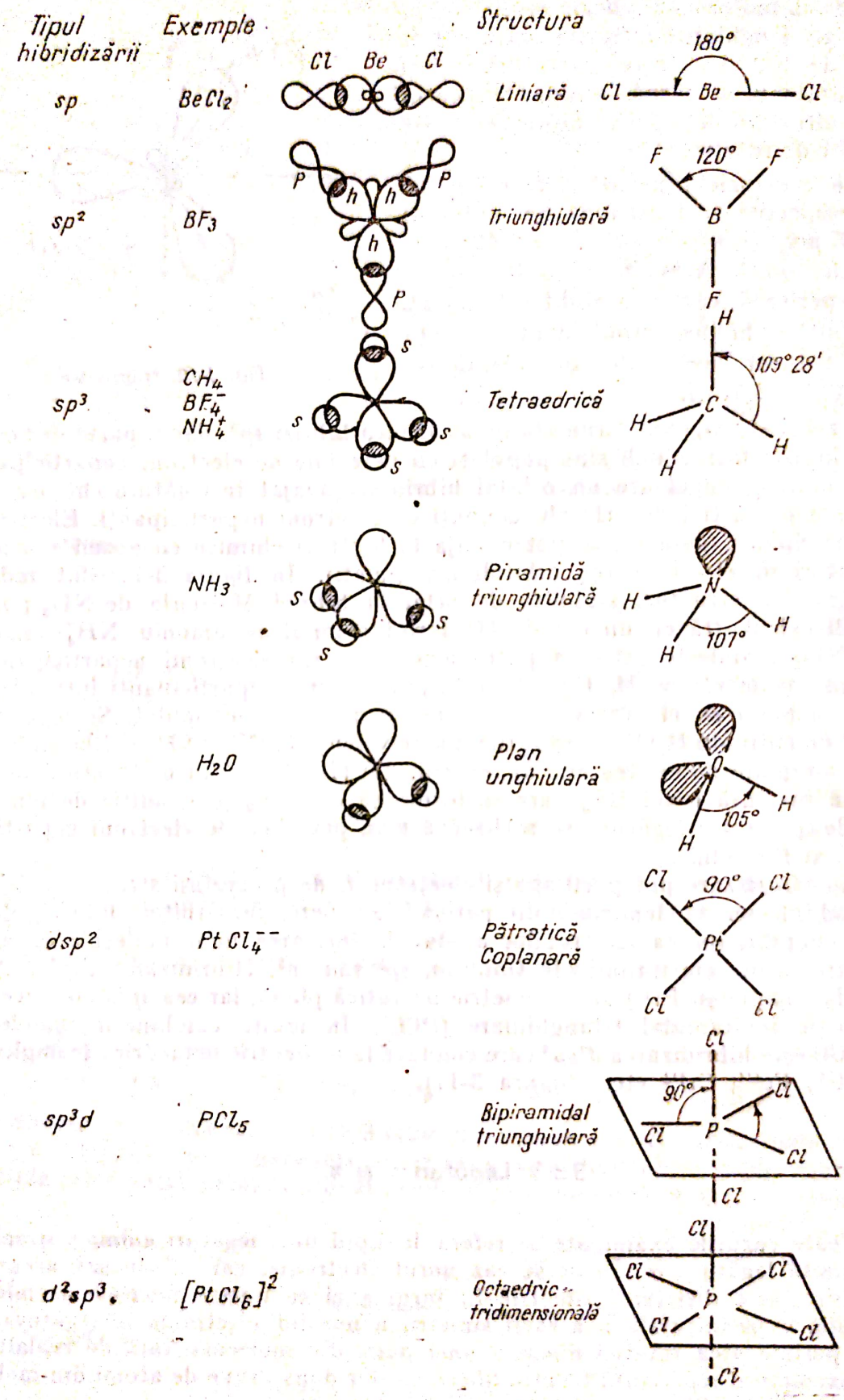


Fig. 3-11. Structuri formate de orbitalii hibrizi.

Scanned with OKEN Scanner

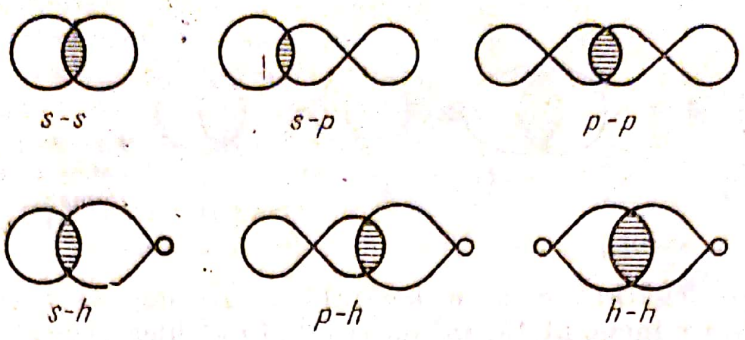


Fig. 3-12. Legături sigma.

Legăturile chimice în toate combinațiile saturate sînt legături σ. Ele pot lua naștere prin întrepătrunderea orbitalilor atomici *s*, *p* și *h* (figura 3-12). Ca exemple de legături σ se pot da următoarele:

— pentru *s*—*s* legătura H—H; — pentru *s*—*h* legătura H—B;
— pentru *s*—*p* legătura H—F; — pentru *p*—*h* legătura F—B;
— pentru *p*—*p* legătura F—F; — pentru *h*—*h* legătura C—C;

Spre deosebire de combinațiile saturate, în cele nesaturate, alături de legături σ există și un alt tip de legătură, numită legătura π, care tinde să comprime scheletul moleculei.

Orbitalii *p* pot forma prin întrepătrundere două feluri de legături: dacă întrepătrunderea are loc de-a lungul axei lor de simetrie rezultă legătura σ (figura 3-12), dacă întrepătrunderea are loc pe o direcție perpendiculară cu axa de densitate maximă a lobilor lor, rezultă legătura π (figura 3-13).

Specificul legăturii π constă în absența simetriei axiale a norului electronic format de orbitali. În urma acoperirii reciproce a norilor electronici π se formează de ambele părți ale axei ce unește nucleele, două punți care imprimă legăturii π o rigiditate. În figura 3-13 se observă formarea acestor punți deasupra și dedesubtul axei legăturii σ existente în moleculă. Norul electronilor π are o simetrie plană, față de simetria axială a legăturii σ.

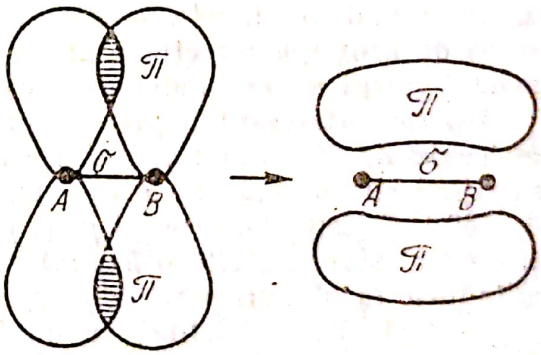


Fig. 3-13. Legătura π între atomii A și B.

Toți orbitalii atomici *s*, *p* și *h* pot da legături σ, dar numai orbitalii *p* pot da legături π. Deoarece legătura π apare cînd în prealabil în moleculă există cel puțin o legătură σ, rezultă că legătura π se întîlnește în legăturile duble și triple.

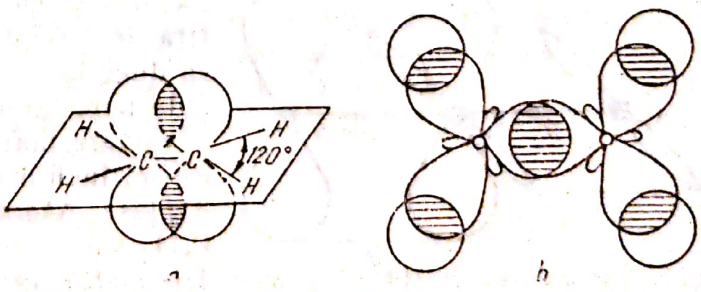


Fig. 3-14. Molecula de etilenă:
a) legătura π;
b) legăturile σ.

Legăturile π pot fi localizate și delocalizate. Legătura dublă din etenă este

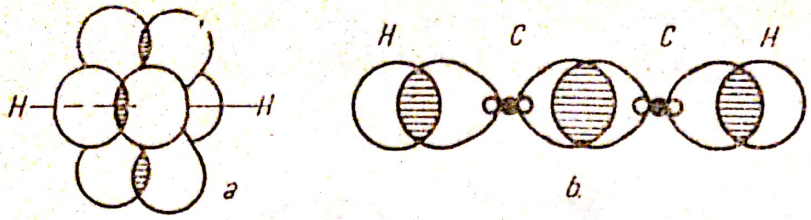


Fig. 3-15. Molecula de acetilenă: a) orbitalii p care formează legăturile π ; b) legăturile σ .

formată dintr-o legătură σ şi o legătură π. Atomii de carbon din etenă suferă o hibridizare incompletă, sp^2 păstrînd al patrulea orbital *p* nemodificat. Simetria hibrizilor sp^2 este plan triunghiulară. Cu ei atomul de carbon stabileşte trei legături σ (cu atomul de carbon vecin şi cu 2 atomi de hidrogen). Orbitalul *p* pur rămîne perpendicular pe planul legăturilor σ. În figura 3-14 este redată schematic molecula de etenă (văzută lateral şi de sus). Din cauza rigidităţii legăturii π, rotaţia în jurul dublei legături devine imposibilă. Acest motiv provoacă izomeria cis-trans, la acizii fumaric şi malic.

Un exemplu de legătură dublă se poate urmări şi în molecula de O_2. Cei doi atomi de oxigen avînd incompleţi orbitalii p_x şi p_y, perpendiculari între ei, realizează o legătură σ, longitudinală şi π transversală. Această formulare nu explică însă paramagnetismul oxigenului.

În molecula de acetilenă se întîlneşte tripla legătură, formată dintr-o legătură σ şi două legături π. În acest caz atomii de carbon au suferit o hibridizare inferioară *sp* (digonală). Cu cei doi orbitali hibrizi se realizează o legătură C—C şi una C—H. Cei doi orbitali *p* rămaşi puri la fiecare atom de carbon, realizează două legături π ale căror planuri sînt perpendiculare între ele. Dacă legătura σ se realizează pe direcţia *X*, cele două legături π se realizează în planurile *ZOX* şi *XOY* (figura 3-15). Tot o legătură triplă se întîlneşte în molecula de N_2, în care se întrepătrund cei trei orbitali p_x, p_y şi p_z ai fiecărui atom de azot (pe direcţia axelor respective) cu formarea unei legături σ şi două legături π perpendiculare între ele.

Un caz interesant îl prezintă două duble legături cumulate, ca în cazul moleculei de CO_2 (liniare). Doi electroni ai atomului de carbon se hibridizează, angajînd cîte o legătură σ cu ambii atomi de oxigen (cu unghi de valenţă de 180°). Ceilalţi doi orbitali p_x şi p_z orientaţi perpendicular pe direcţia legăturilor σ, stabilesc cîte o legătură π cu atomii de oxigen, cele două legături aflîndu-se în planuri perpendiculare între ele (figura 3-16).

În lanţurile de olefine, cu duble legături conjugate, orbitalii atomici *p* se întretaie de-a lungul întregului lanţ, astfel că electronii π capătă o mobilitate de-a lungul lanţului, adică sînt delocalizaţi. Delocalizarea norilor π este însoţită de o scădere a energiei moleculei, ceea ce duce la o mare stabilitate a ei. În molecula benzenului, energia de delocalizare are o valoare mare, din cauză că orbitalii π unindu-se, închid o pistă circulară pe care se pot deplasa. Atomii de carbon în molecula de C_6H_6 suferă o hibridizare sp^2 (cu simetrie trigonală), al patrulea orbital rămînînd *p*, pur. Cei 6 atomi de carbon se leagă sub formă de lanţ hexagonal, lobii electronilor *p*

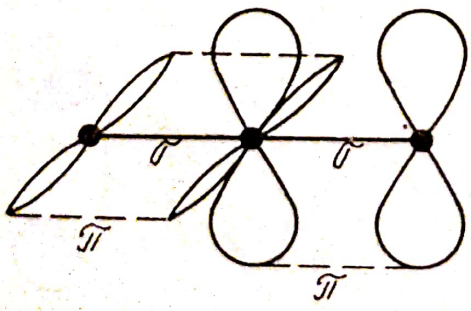


Fig. 3-16. Dubla legătură cumulată în molecula de CO_2.

rămîn perpendiculari pe planul hexagonului, formînd trei legături π mobile, care dau caracterul aromatic al benzenului (figura 3-17).

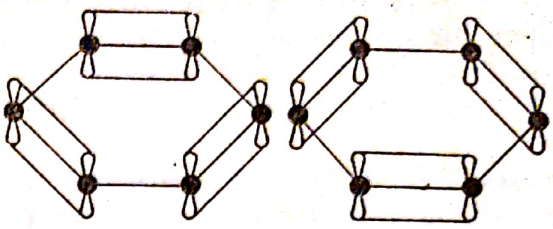


Fig. 3-17. Legăturile π în molecula de C_6H_6.

Caracterul aromatic se întîlneşte şi la unele heterocicluri, în care atomii de carbon au fost substituiţi parţial cu atomi de azot. De asemenea se cunosc şi cicluri anorganice cu caracter aromatic: borazolul format din 3 atomi de azot alternînd cu 3 atomi de bor (borul avînd orbitali liberi este acceptor de electroni, în timp ce azotul este donor).

3.3.4. Metode mecanic-cuantice pentru molecule mai complicate

3.3.4.1. *Metoda legăturii de valenţă (M.L.V.)*

Mijloacele mecanicii cuantice permit efectuarea de calcule care duc la aflarea energiei moleculare şi a formei norului electronic, caracterizat de funcţia de undă ψ a moleculei. Un astfel de calcul s-a schiţat în cazul simplu al moleculei de H_2. Metoda a fost ulterior dezvoltată de P a u l i n g, fiind aplicată şi la molecule mai complicate.

Să considerăm molecula AB formată din atomi diferiţi, fiecare avînd un electron necuplat (notaţi cu 1 şi 2). Problema se aseamănă cu cea studiată la molecula de H_2, orbitalul molecular va fi dat de produsul orbitalilor celor doi electroni, care aparţin în egală măsură atomilor A şi B:

$$\psi=\psi_{(1)}\psi_{(2)}=(\varphi_A(1)+\varphi_B(1))\ (\varphi_A(2)+\varphi_B(2))=\underset{\text{I}}{\varphi_A(1)\varphi_A(2)}+\underset{\text{II}}{\varphi_A(1)\varphi_B(2)}+$$

$$+\underset{\text{II}}{\varphi_A(2)\varphi_B(1)}+\underset{\text{III}}{\varphi_B(1)\ \varphi_B(2)} \qquad (3-23)$$

Se grupează termenii în trei categorii, după cum corespund la formularea covalentă A—B (II) sau la cele polarizate A^-B^+(I) şi A^+B^-(III). Un simplu exemplu arată că cele două formulări polarizate sau ionice nu sînt echivalente şi nici la fel de probabile. La HCl formarea perechii H^-Cl^+ necesită un consum energetic dat de ionizarea clorului ($I_{Cl}=13$ eV) şi afinitatea pentru electroni a hidrogenului ($A_H=-0{,}72$ eV), adică $W_{H\text{-}Cl^+}=12{,}28$ eV; în timp ce formarea perechii H^+Cl^- necesită un consum energetic dat de ionizarea hidrogenului ($I_H=13{,}6$ eV) şi afinitatea pentru electroni a clorului (—4 eV) adică $W_{H^+\text{-}Cl}=9{,}6$ eV. Bilanţul arată că este favorizată formarea perechii H^+Cl^-. Pentru simplificare se notează termenii (II) cu ψ_{cov} iar termenul polarizat cu ψ_{ion} (I sau III). Relaţia (3—23) devine

$$\psi=\psi_{cov}+\lambda\psi_{ion} \qquad (3-24)$$

unde λ este un factor ponderator al părţii ionice, arătînd caracterul polar al legăturii. Valoarea lui se obţine cu mari dificultăţi pe cale teoretică, în schimb se poate determina uşor folosind o serie de date experimentale.

Scanned with OKEN Scanner

— Se defineşte un procentaj p (o pondere statistică) a părţii ionice din moleculă, de forma:

$$p=\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2}\cdot 100 \qquad (3-25)$$

$p=0\%$, ($\lambda=0$) la o legătură exclusiv covalentă, respectiv
$p=100\%$ la o legătură exclusiv ionică.
O variaţie asemănătoare (între aceleaşi limite) are şi raportul momentelor dipol, determinat experimental μ_{ex} şi calculat μ_t:

$$p=100\frac{\mu_{ex}}{\mu_t} \qquad (3-26)$$

Deoarece $\mu_t=ed$ unde e este sarcina electronului şi d distanţa între nuclee, iar $\mu_{ex}=e'd$, unde e' este sarcina efectivă pe care o are fiecare din atomii moleculei AB, rezultă că:

$$p=100\frac{e'}{e} \qquad (3-27)$$

Combinînd relaţiile (3—25) şi (3—26) se obţine:

$$\mu_{ex}=ed\frac{\lambda^2}{1+\lambda^2} \qquad (3-28)$$

Cum μ_{ex} se măsoară, iar e şi d se cunosc, se poate calcula λ şi p. În cazul HCl, μ_{ex} este de 6 ori mai mic decît μ_t, calculat în ipoteza că sarcina monovalentă ($e=1{,}6\cdot 10^{-19}$ C) se află la distanţa de 1,28 Å dintre nuclee. Această raportare arată că procentajul de legătură ionică în molecula de HCl este de $1/6=17\%$, restul fiind legătură covalentă.

— O altă posibilitate de a aprecia ionicitatea unei legături o prezintă diferenţa Δ dintre energia de disociere D a moleculei biatomice AB (care se determină pe cale spectroscopică) şi energia D_{cov} a unei molecule ipotetice AB în care legătura dintre atomi este exclusiv covalentă:

$$\Delta=D-D_{cov} \qquad (3-29)$$

Pentru calculul lui D_{cov} s-a propus media aritmetică a valorilor energiilor de disociere (experimentale) ale moleculelor elementelor din care este formată molecula respectivă:

$$D_{cov}=\frac{D_{A_2}+D_{B_2}}{2} \qquad (3-30)$$

Diferenţa Δ se cunoaşte sub numele de energie de rezonanţă şi poate fi prin definiţie numai pozitivă.

La un mare număr de molecule este necesar să se ţină seama de mai multe posibilităţi de legare a atomilor. Astfel în cazul oxidului de carbon, se pot imagina următoarele structuri:

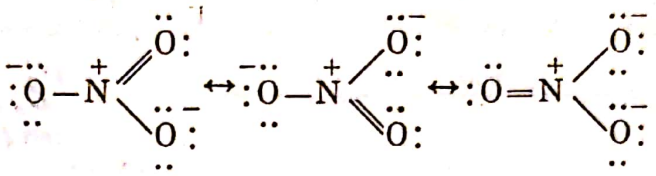
$$\underset{\text{I}}{C{=}O}\leftrightarrow\underset{\text{II}}{C^+{-}O^-}\leftrightarrow\underset{\text{III}}{C^-\equiv O^+}$$

Deşi diferenţa de electronegativitate între C şi O pledează pentru schema II trebuie să se admită şi schema III, pe lîngă schema I, pur covalentă din cauza

Scanned with OKEN Scanner

lipsei momentului dipol al moleculei. Pe de altă parte dacă se ține seama de distanțele interatomice: C—O : d=1,43 Å, C=O : d=1,21 Å, C≡O : d= =1,07 Å iar în molecula de CO : d=1,13 Å, trebuie să se admită o contribuție de 50% a formei III (care prezintă octet la ambii atomi), celelalte două forme avînd o pondere egală.

În cazul ionului NO_3^-, neputînd admite existența a 5 perechi de electroni în jurul atomului de azot, s-a adoptat o structură cu un atom de oxigen dublu legat, iar ceilalți doi legați simplu prin legături coordinative, ca în schemele următoare:



Dacă una din aceste formule ar reprezenta corect ionul azotat, ar trebui ca una din legăturile NO să fie mai scurtă decît celelalte. Măsurarea distanțelor interatomice a arătat că legătura simplă N—O este de 1,37 Å iar cea dublă de 1,15 Å, în cazul azotaților distanța măsurată este de 1,22 Å, ionul avînd o structură plan triunghiulară, intermediară între cele trei.

O discuție analoagă se poate face pentru anionul CO_3^{2-}.

Cercetînd multe asemenea cazuri, s-a ajuns la următoarea generalizare: cînd este posibil să se admită pentru o substanță mai multe structuri, care se deosebesc prin pozițiile unor legături multiple π sau a unor perechi de electroni neparticipanți (nucleele atomice rămînînd neschimbate ca poziție), nici una din aceste structuri nu reprezintă repartiția reală a electronilor, aceasta fiind intermediară structurilor presupuse. Astfel în ionul azotat fiecare legătură NO se poate considera 1/3 dublă și 2/3 simplă. Repartiția reală a electronilor π în cele trei legături NO este uniformă. Structurile ipotetice nu reprezintă trei substanțe diferite, ci una și aceeași, ele indicînd doar repartiții posibile ale electronilor. Aceste formulări se numesc structuri limită, între ele trasîndu-se săgeți cu două sensuri. Din exemplul discutat mai rezultă că electronii π nu ocupă locuri fixe într-o anumită legătură dublă N=O, ci sînt delocalizați, adică distribuiți uniform între mai multe legături. Fenomenul a fost numit rezonanță sau mezomerie (P a u l i n g și I n g o l d 1926).

Extinderea metodei lui H e i t l e r - L o n d o n la molecule mai complicate este cunoscută și sub denumirea de metoda suprapunerii schemelor de valență. În esență ea constă în a calcula funcțiile orbitale pentru perechile de electroni de legătură, pornind de la orbitalii atomici respectivi. Dacă se pleacă de la ideea lui L e w i s a perechilor de electroni de legătură, în molecula poliatomică cu legături simple se tratează fiecare legătură izolat, deoarece electronii sînt localizați. Pentru a obține funcția de undă în molecule cu duble legături, la care intervin și electroni π, se consideră că dacă funcțiile ψ_1, ψ_2 ... ψ_n descriu starea moleculei pentru diferite poziții ale electronilor π (fiind funcții proprii ale moleculei) atunci și combinația lor liniară (adică înmulțirea cu un coeficient și adunarea lui) va fi tot o funcție proprie.

În cazul moleculei de C_6H_6, starea reală nu se poate reda printr-o singură schemă de valență. Se face calculul pentru mai multe structuri limită sau forme canonice, care diferă prin aranjarea electronilor π (și nu trebuiesc confundate cu formele tautomere sau izomere care diferă prin aranjarea atomilor).

Scanned with OKEN Scanner

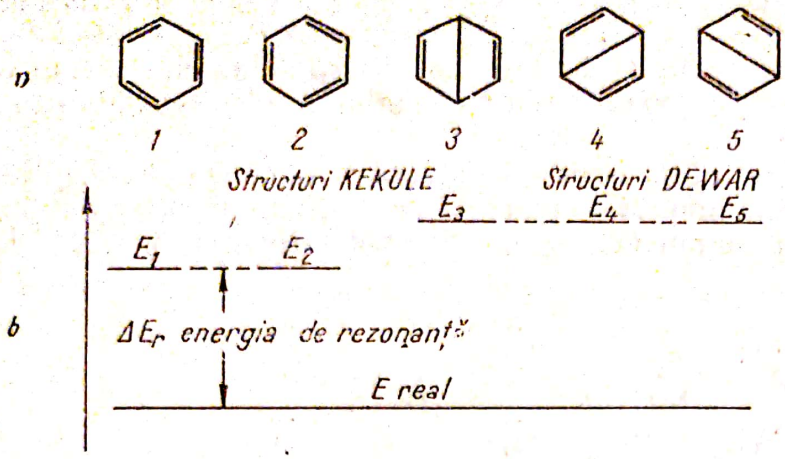


Fig. 3-18. Formele canonice ale moleculei de benzen (a) și energiile lor (b).

Se admite astfel că pe un schelet de hexagon regulat dat de legăturile σ ale hibrizilor sp^2, se așază legăturile π în cele 5 situații posibile (figura 3-18, *a*) care corespund formulărilor de tip Kekulé și Dewar.
Molecula reală s-ar putea reprezenta prin suprapunerea acestor scheme de valență, adică funcția de undă a electronilor π se obține prin combinarea funcțiilor de undă corespunzătoare celor 5 scheme:

$$\psi = A(\psi_1+\psi_2)+C(\psi_3+\psi_4+\psi_5) \qquad (3-31)$$

Formulele Kekulé, fiind echivalente, au același coeficient A, iar formulele Dewar, la fel echivalente, se înmulțesc cu un alt factor C. Valoarea coeficienților se calculează punînd condiția ca energia moleculei să fie minimă. Formulele Dewar fiind mai bogate în energie, vor contribui într-o mai mică măsură la funcția de undă totală (C mai mic). În prima aproximație ele pot fi neglijate (în general formele canonice foarte bogate în energie nu se iau în considerare). Valorile calculate pentru $A=40\%$ și $C\approx 7\%$ arată probabilitatea diferită a celor două tipuri de formulări.

Energia moleculei astfel calculată este mai coborîtă decît cea corespunzătoare formei canonice celei mai sărace în energie (structură Kekulé), diferența de energie dintre acestea reprezentînd tocmai energia de rezonanță (figura 3-18, *b*) care este o măsură a stabilității combinației.

În realitate datorită simetriei moleculei de benzen, legătura dintre fiecare pereche de atomi de carbon vecini, este intermediară între legătura simplă C—C (1,54 Å) și legătura dublă C=C (1,32 Å) avînd valoarea de 1,39 Å. Căldura de hidrogenare ΔH_{H_2} a celor trei duble legături conjugate ale benzenului, diferă mult de căldura de hidrogenare a trei duble legături izolate, într-o hidrocarbură. Diferența între cele două cantități de căldură (calculată și determinată experimental) este o măsură a energiei de rezonanță (36 kcal/mol), cauzată de delocalizarea legăturilor π.

Funcțiile de undă care descriu diferite structuri mezomere trebuie să aibă caracteristici schematizabile. Problema de bază a teoriei rezonanței este să facă o bună corespondență între diferitele structuri și funcția de undă a sistemului. Teoria se preocupă de felul cum acest concept este folosit într-un mod intuitiv pentru explicarea proprietăților combinațiilor chimice.

De fapt structurile limită sînt doar scheme fictive, care servesc la aproximarea realității, dar care nu reflectă nici un fel de existență reală.

Scanned with OKEN Scanner

Energiile de rezonanţă se determină în general, măsurînd pe diferite căi (spectroscopic, termic etc.) energia de legătură între atomii componenţi ai moleculei, care se compară cu energia calculată pentru molecula respectivă atribuindu-i o anumită formulare. Dacă între energia determinată şi calculată nu este o diferenţă care să depăşească ordinul de mărime al erorilor experimentale sau de calcul, se consideră că substanţa respectivă nu prezintă fenomenul de rezonanţă.

În cazul moleculei de CO, comparînd căldura de formare din atomi gazoşi (257 kcal/mol) cu energia dublei legături C=O din cetone (174 kcal/mol) se admite rezonanţa, care stabilizează molecula, compensînd nesaturarea valenţelor carbonului.

Metoda schemelor de valenţă a adus servicii reale chimiei teoretice, în cunoaşterea legăturii chimice, dar prezintă şi o serie de lipsuri. Pornind de la concepţia dubletului, ea nu poate explica legături în care intervin un număr diferit de electroni şi operînd cu orbitalii unor perechi de electroni izolaţi, nu poate da informaţii, decît în cazuri simple, asupra orbitalilor moleculari şi modului cum aceştia iau naştere din orbitalii atomici.

3.3.4.2. *Metoda orbitalilor moleculari (M.O.M.)*

Teoria legăturii de valenţă (cu spini antiparaleli) constituie una din căile posibile de abordare a problemei legăturii chimice, dar nu o rezolvare completă a ei. Limitarea metodei rezultă, înainte de toate, din existenţa unor legături care nu sînt formate din perechi de electroni cu spin antiparalel. Astfel, legătura la ionul molecular de H_2^+ se realizează de către un singur electron şi cu o tărie de legătură mai mare (62 kcal/mol) decît a moleculelor de halogen (disocierea clorului molecular este de 57 kcal/mol).

Legătura între atomii de oxigen în molecula de O_2 se realizează printr-o pereche de electroni cu spini antiparaleli şi printr-o pereche de electroni cu spini paraleli, ceea ce explică paramagnetismul acesteia. Trebuie menţionat în acest caz că cerinţa spinilor antiparaleli la o pereche de legătură (principiul lui P a u l i) este obligatorie pentru electronii *s*, deoarece perechea de electroni *p* (care pot fi p_x, p_y sau p_z) poate avea şi spini paraleli.

Pe lîngă o serie de cazuri cînd legătura se realizează prin trei electroni există şi legături policentrice sau combinaţii nesaturate cu o mare stabilitate.

Toate aceste fapte se interpretează admiţînd, că în formarea legăturii chimice, un rol important îl joacă raporturile energetice, care nu sînt luate întotdeauna în consideraţie în teoria legăturii de spin. În ultimă instanţă factorul hotărîtor, care determină stabilitatea unei combinaţii chimice sau posibilitatea existenţei ei, este variaţia energiei, legată de formarea ei.

Din acest punct de vedere, cea mai generală teorie a legăturii covalente, este concepţia dezvoltată de M u l l i k a n, H u n d şi H ü c k e l, conform căreia toţi electronii moleculei se împart în electroni de legătură (lianţi) a căror energie descreşte la formarea moleculei şi electroni de antilegătură (antilianţi) a căror energie creşte la formarea moleculei. Există şi o grupă intermediară de electroni de nelegătură (nelianţi) a căror energie nu variază la formarea moleculei. Dintre aceştia fac parte în primul rînd electronii straturilor interioare ale atomilor. După principiul lui P a u l i, electronii de legătură şi de antilegătură figurează în moleculă sub formă de perechi cu spinii

Scanned with OKEN Scanner

antiparaleli. Se cere subliniat că în cadrul acestei teorii, liniuţa de valenţă nu corespunde neapărat perechii de electroni cu spini antiparaleli, iar electronul impar nu este totdeauna un electron de valenţă.

Această teorie reuşeşte să explice stabilitatea chimică a moleculei de NO (nesaturată din punctul de vedere al teoriei legăturii de spin) sau activitatea chimică a moleculei saturate BH_3 care duce la formarea moleculei B_2H_6 cu o structură de 12 electroni analoagă moleculei de O_2. La fel se pot interpreta radicalii CH_2, NH, CN, CO, CCl_3, atribuind activitatea chimică nu învelişului electronic al atomilor de C sau N, ci radicalului în întregime.

Existenţa electronilor de legătură şi de antilegătură în moleculă, rezultă din compararea energiilor de disociere a moleculelor neutre şi a celor ionizate. Faptul că energia de disociere a ionului molecular H_2^+ (2,69 eV) este mai mică decît cea de disociere a moleculei neutre H_2 (4,5 eV) arată că ambii electroni în starea stabilă a moleculei de H_2, sînt electroni de legătură. În starea excitată a moleculei de H_2, un electron fiind de legătură şi altul de antilegătură, se realizează instabilitatea moleculei (disocierea ei). Din aceeaşi cauză nu poate exista molecula de He_2, care ar avea doi electroni de legătură şi doi de antilegătură.

Deoarece legătura chimică este realizată de obicei de o pereche de electroni, caracterul unei legături (numărul liniilor de valenţă) într-o moleculă este determinat de diferenţa dintre numărul perechilor de electroni de legătură şi de antilegătură. Egalitatea numărului acestor perechi înseamnă absenţa legăturii. Sigur că această regulă este pur calitativă, întrucît fiecărei perechi de electroni i se atribuie aceeaşi acţiune de legătură (în sensul energiei de legătură) sau de antilegătură.

Neglijînd electronii interni (K) şi stabilind distribuţia electronilor în moleculele de N_2, C_2H_2 şi CO (ţinînd cont de principiul lui P a u l i), se poate arăta că în învelişul electronic al acestor molecule în stare fundamentală există 4 perechi de electroni de legătură şi o pereche de electroni de antilegătură, de unde rezultă „tripla legătură".

Predominarea electronilor de legătură faţă de cei de antilegătură, în aceste molecule, este dovedită prin compararea energiilor de disociere ale moleculelor D cu energiile de disociere ale moleculelor ionizate D^+. Ultimele se pot calcula cu ajutorul relaţiei:

$$D^+ = D + I - I_m \qquad (3-32)$$

Unde I şi I_m sînt energiile de ionizare ale atomilor şi moleculelor. În tabelul 3—4 sînt date aceste energii pentru molecule şi atomi (în eV).

Energii de ionizare pentru molecule şi atomi TABELUL 3–4

Molecula	H_2	N_2	CO	O_2	NO	Cl_2	I_2	HCl	HI
I_m(eV)	15,43	15,65	14,01	12,08	9,23	11,48	9,28	12,74	10,38
Atom	H	N	C	O		Cl	I		
I(eV)	13,53	14,46	11,26	13,65		12,96	10,44		

Scanned with OKEN Scanner

Se observă că pentru moleculele de H_2, CO și N_2, se găsește $D^+ < D$, de unde concludem că la ionizarea moleculei se smulg electroni de legătură, spre deosebire de cazul moleculelor de O_2, Cl_2 și I_2.

Reprezentarea electronilor de legătură și antilegătură capătă o formulare matematică în metoda orbitalilor moleculari, a cărei semnificație fizică se poate reda astfel: se consideră edificiul molecular ca un tot unic, nucleele atomice formînd scheletul (molecula este considerată deci un sistem integrat). Toți electronii, nu numai cei de valență, sînt supuși cîmpului electric rezultant al nucleelor, cîmp care nu mai este central, ci bicentric la molecula biatomică sau policentric la cea poliatomică. Electronii se repartizează în acest cîmp pe nivele de energie succesive (ca la atom), ținînd seama și de influența lor reciprocă (principiul lui P a u l i). Funcțiile de undă care corespund acestor nivele se numesc orbitali moleculari, ele nu mai au nimic comun cu cei atomici și trebuie găsiți, prin rezolvarea ecuației lui Schrödinger pentru sistemul molecular. Nu se mai poate vorbi deci de electroni aparținînd exclusiv unui atom sau altuia, localizați la o legătură sau alta, ci toți aparțin edificiului molecular în întregul lui. În realitate însă, opoziția între cele două concepții (metoda legăturii de valență și metoda orbitalilor moleculari) nu este atît de mare, cum pare la prima vedere. Se poate scrie ecuația lui Schrödinger pentru sistemul molecular, dar integrarea ei, pentru a găsi orbitalii moleculari exacți, este cu neputință. Cum simetria moleculei sugerează anumite funcții mai mult sau mai puțin adecvate, se încearcă construirea orbitalilor moleculari tot cu ajutorul orbitalilor atomici. Orbitalii moleculari se calculează prin metoda aproximativă a suprapunerii liniare a orbitalilor atomici (metoda L.C.A.O.). Rezolvarea matematică a problemei moleculei în metoda orbitalilor moleculari, se reduce la găsirea funcției de undă a moleculei exprimată prin orbitalii moleculari ai electronilor ei, precum și la calculul energiilor corespunzătoare.

Să considerăm cel mai simplu caz al moleculei ion H_2^+, formată din două nuclee atomice și un electron. Starea electronului într-un atom izolat A se caracterizează prin funcția de undă ψ_A (orbitalul atomic). Prin apropierea de atomul A, a atomului B, starea electronului se modifică, fiind descrisă aproximativ de orbitalul molecular obținut prin combinația liniară a funcțiilor ψ_A și ψ_B, adică a orbitalilor atomici corespunzători prezenței electronului separat în atomul A sau B:

$$\psi_b = \psi_A + \psi_B \quad \text{și} \quad \psi_a = \psi_A - \psi_B$$

Funcția ψ_b corespunde unei energii mai scăzute a moleculei, de aceea orbitalul pe care îl descrie se numește orbital de legătură sau liant (bonding = liant), iar ψ_a corespunde unei energii mai ridicate decît a orbitalilor atomici, descriind un orbital de antilegătură (antiliant). Reprezentarea grafică a densității de sarcină pentru orbitalul liant și antiliant, la formarea moleculei din atomii A și B este redată în figura 3-19 unde a și a' reprezintă combinațiile $\psi_A + \psi_B$ și $\psi_A - \psi_B$, b și b' reprezintă combinațiile $(\psi_A + \psi_B)^2$ și $(\psi_A - \psi_B)^2$, iar c și c' redau hărțile de densitate.

Din cei doi orbitali atomici $1s$ se formează tot doi orbitali moleculari dar de energii diferite. Orbitalii moleculari de legătură se notează cu σ iar cei de antilegătură cu σ^* (figura 3-20). Orbitalii σ au simetrie axială și realizează legătura între cei doi atomi, ca și în cazul tratării legăturii chimice prin metoda legăturii de valență. În cazul moleculei — ion H_2^+, unicul electron

Scanned with OKEN Scanner

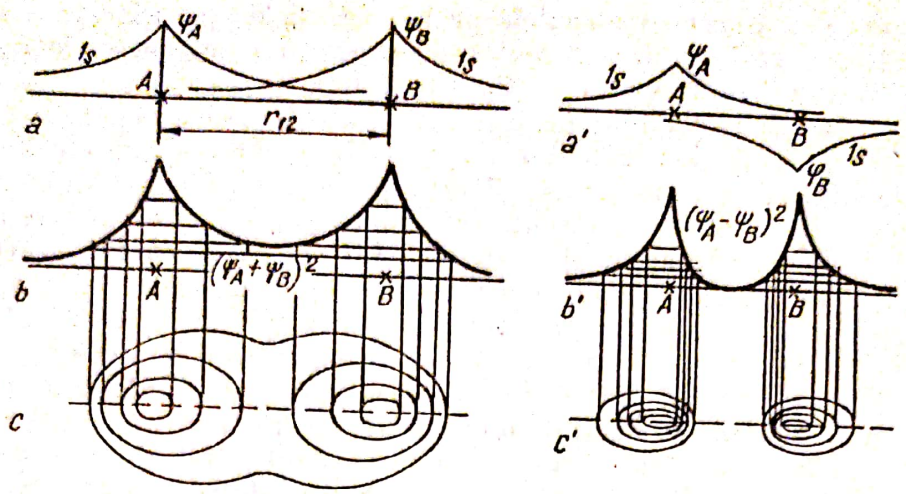


Fig. 3-19. Reprezentarea densității de sarcină la orbitalul liant și antiliant:
a și a' reprezintă combinațiile $\psi_A+\psi_B$ și $\psi_A-\psi_B$;
b și b' reprezintă combinațiile $(\psi_A+\psi_B)^2$ și $(\psi_A-\psi_B)^2$;
c și c' redau hărțile de densitate.

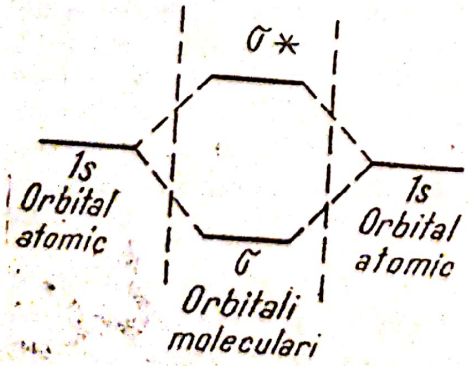
al sistemului se așază pe orbitalul cel mai coborît energetic, adică pe orbitalul σ (1*s*) figura 3-21, *a*). În molecula H_2 neutră al doilea electron se va așeza tot pe acest orbital, cu spin antiparalel. În acest punct rezultatele celor două metode se întîlnesc. Efectuînd calcule cu aproximări superioare, se obțin aceleași valori pentru distanțele interatomice și pentru energia de legătură.

Dacă în molecula H_2 legătura se realizează prin doi electroni, funcția totală ψ care va caracteriza sistemul molecular, se va obține prin înmulțirea celor doi orbitali moleculari ψ_b, corespunzători electronilor de legătură (1 și 2):

$$\psi=(\psi_A^1+\psi_B^1)\cdot(\psi_A^2+\psi_B^2)=\psi_A^1\psi_B^2+\psi_B^1\psi_A^2+\psi_A^1\psi_A^2+\psi_B^1\psi_B^2 \qquad (3-33)$$

S-a exprimat astfel orbitalul molecular al sistemului ambilor electroni, prin orbitalii atomici, considerîndu-se mișcarea fiecărui electron independentă de mișcarea celuilalt, adică neglijînd interacțiunea electronilor.

Dacă se compară rezultatul obținut prin această metodă (3—33) cu cel obținut prin metoda legăturii de valență (3—14) se observă că orbitalul molecular în cazul de față este un produs de sume: $\psi=\Pi\Sigma\psi_i$; în timp ce în cazul



rig. 3-20. Orbitali atomici — orbitali moleculari.

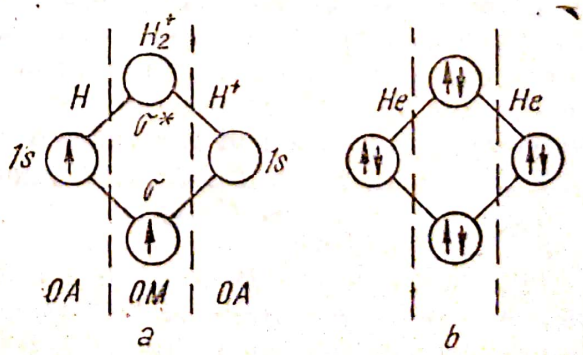


Fig. 3-21. Molecula ion de H_2^+ (a) și molecula ipotetică de He_2 (b).

anterior era o sumă de produse: $\psi = \sum \Pi \psi_i$. Comparînd cele două expresii ale orbitalilor moleculari se observă că cea obținută prin MOM conține doi termeni în plus: în afară de cei corespunzători legăturii covalente pure (primii doi), ultimii doi corespund la două structuri ionice posibile ale moleculei A^-B^+ și A^+B^- (care în cazul moleculei de H_2 au ponderi egale).

În concluzie deci, metoda O.M. regăsește o serie de concluzii trase prin metoda legăturii de valență, îmbogățite cu unele noi, cum ar fi existența moleculei-ion H_2^+ (care se pune în evidență pe cale spectrală) sau posibilitatea existenței structurilor ionice (polare) care se întîlnesc la o serie de compuși formați din atomi diferiți.

Metoda O.M. este mai generală, putînd să dea seamă de existența sau inexistența unor molecule.

Un sistem cu un electron în plus față de molecula de H_2, ar putea fi molecula HeH, o combinație între heliu și hidrogen. Al treilea electron al acestei molecule ar popula orbitalul σ^* și avînd energia mai ridicată, ar slăbi în ansamblu legătura (tăria legăturii fiind ca în molecula-ion H_2^+). Aceeași situație ar trebui să apară în molecula-ion He_2^+). Într-adevăr prin descărcări în gaze au fost puse în evidență ambele molecule. Această teorie explică și imposibilitatea formării moleculelor de He_2. dar posibilitatea unor legături chimice în cazul gazelor rare. În molecula de He_2, cei patru electroni ar popula cei doi orbitali $(\sigma 1s)^2$ și $(\sigma^* 1s)^2$ care-și anulează reciproc efectul, primul fiind liant și al doilea antiliant (figura 3-21, *b*). Din același motiv nu poate exista molecula de $Be_2/(\sigma\ 2s)^2$ și $(\sigma^* 2s)^2/$ în timp ce molecula de Li_2 cu formula electronică $(\sigma 2\ s)^2$ are stabilitate.

Și orbitalii *p* atomici pot forma în sistemul molecular orbitali lianți și antilianți (σp_x și $\sigma^* p_x$) în funcție de semnul lobilor vecini (figura 3-22), cu condiția ca întrepătrunderea să se realizeze pe direcția de legătură a nucleelor (axa moleculei). Dacă întrepătrunderea se realizează perpendicular pe această direcție (p_y și p_z) se formează orbitali moleculari π lianți și antilianți (πp_y și $\pi^* p_y$ respectiv πp_z și $\pi^* p_z$) tot în funcție de semnul lobilor vecini. Astfel că din cei 3 orbitali atomici (p_x, p_y și p_z) rezultă 6 orbitali moleculari: σ liant și σ^* antiliant (de energie mult mai mare) precum și 4 orbitali π, dintre care doi sînt lianți și doi antilianți π^* de energie mai mare. Experiența arată că σ^* au energie superioară antilianților π^*, astfel încît ordinea crescîndă a energiilor celor 6 orbitali moleculari este:

$$(\sigma\ 2\ p_x) < (\pi\ 2\ p_y) = (\pi\ 2\ p_z) < (\pi^* 2\ p_y) = (\pi^* 2\ p_z) < (\sigma^* 2\ p_x)$$

Dacă se ține cont și de orbitalii 2 *s* atomici, care formează în sistemul molecular orbitali σ și σ^*, ordinea energetică este:

$$(\sigma\ 2\ s) < (\sigma^* 2\ s) < (\sigma\ 2p_x) < (\pi 2p_y) = (\pi 2p_z) < (\pi^* 2p_y) = (\pi^* 2p_z) < (\sigma^* 2p_x)$$

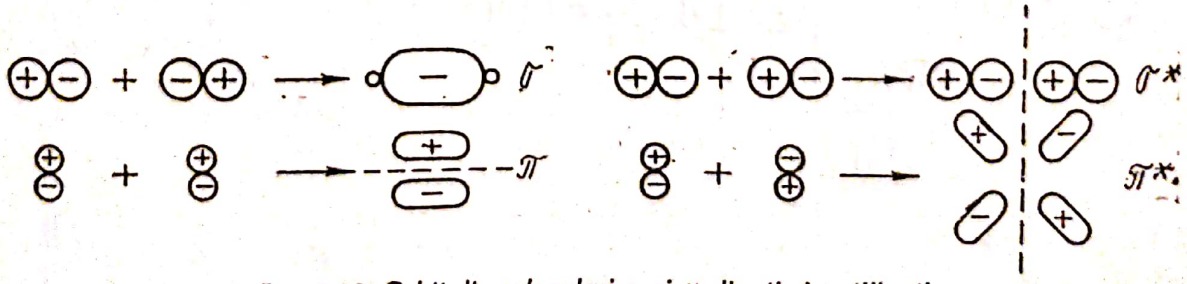


Fig. 3-22. Orbitali moleculari σ și π lianți și antilianți.

Scanned with OKEN Scanner

Deci cei 8 orbitali moleculari ai stratului $n=2$ sînt aşezaţi la şase niveluri energetice diferite şi se pot popula cu 16 electroni. Stabilitatea legăturii este direct proporţională cu numărul electronilor ce populează orbitalii moleculari lianţi şi invers proporţională cu numărul electronilor ce populează orbitalii moleculari antilianţi.

Pentru a aprecia, dacă prin combinarea orbitalilor atomici rezultă o moleculă stabilă faţă de atomii liberi, se foloseşte noţiunea de ordin de legătură sau multiplicitate a legăturii. Aceasta se defineşte ca fiind diferenţa între numărul de perechi de electroni care populează orbitalii moleculari de legătură şi numărul de perechi de electroni aflaţi pe orbitalii moleculari de antilegătură. Ordinul de legătură indică deci numărul de legături formate între cei doi atomi prin combinarea orbitalilor atomici. Astfel în molecula de H_2 fiind ocupat numai orbitalul $(\sigma\,1s)^2$, ordinul de legătură este 1. În molecula de He_2 fiind necesară ocuparea ambilor orbitali moleculari σ şi σ^*, ordinul de legătură este zero, adică sistemul molecular nu se formează.

Să examinăm schemele MOM la cîteva molecule simple. Marea stabilitate a moleculei de N_2 ($D=170$ kcal/mol) în comparaţie cu molecula de O_2 ($D=116$ kcal/mol) se poate explica urmărind completarea orbitalilor moleculari cu electroni, în cele două situaţii (figura 3-23). Se observă că în molecula de N_2 există trei orbitali moleculari lianţi ($\sigma 2p_x$, $\pi 2p_y$, $\pi 2p_z$) ocupaţi, deci o triplă legătură în timp ce în molecula de O_2, prin ocuparea cu cîte un electron a doi orbitali antilianţi π^* (de energie egală) se anulează efectul liant al unui orbital π, rămînînd ordinul de legătură $3-1=2$ (un orbital σ şi unul π) în concordanţă cu concepţia clasică a dublei legături. Spre deosebire de aceasta însă, prezenţa celor doi spini desperechaţi pe orbitalii moleculari π^* (degeneraţi) explică paramagnetismul oxigenului, precum şi faptul că energia de ionizare a moleculei este mai mică decît a moleculei ion O_2^+.

În cazul moleculei de HF, orbitalul 1 *s* al hidrogenului se combină numai cu orbitalul p_z al fluorului, formînd un orbital de legătură σ_z şi unul de antilegătură σ_z^*. Ceilalţi trei orbitali ai atomului de fluor nu interacţionează cu orbitalul 1 *s* al hidrogenului. Energiile lor rămîn neschimbate iar electronii care populează aceşti orbitali sînt numai ai atomului de fluor. Aceşti orbitali care nu participă nici la stabilizarea, nici la instabilizarea legăturii, se numesc

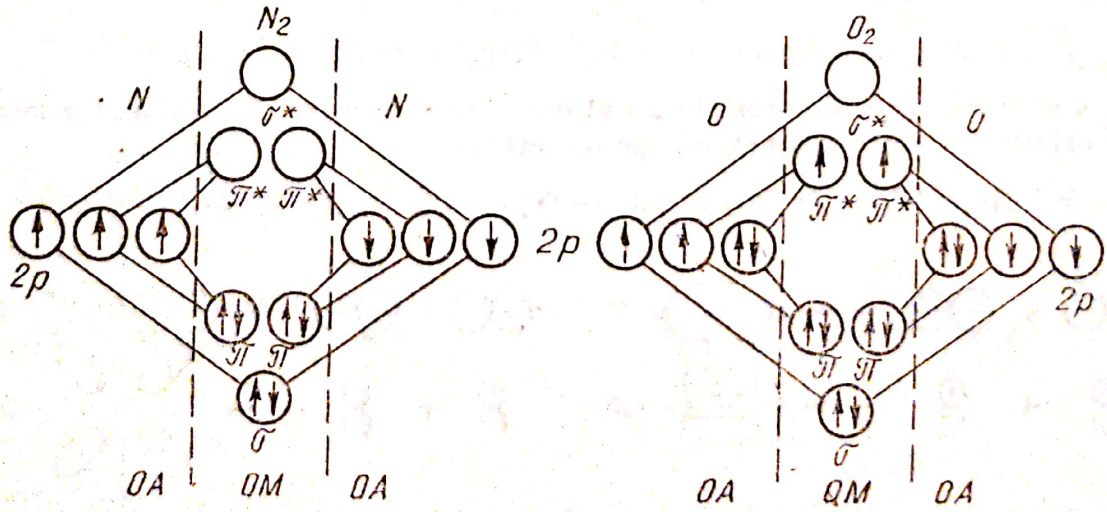


Fig. 3-23. Schemele MOM pentru moleculele de N_2 şi O_2.

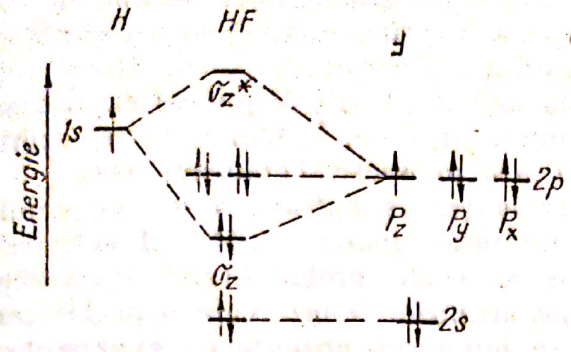


Fig. 3-24. Orbitalii moleculari ai moleculei de HF.

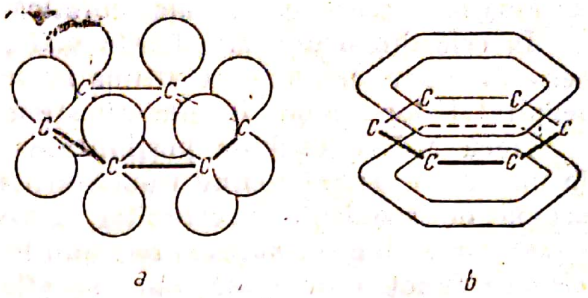


Fig. 3-25. Molecula de benzen: a) orbitalii atomici p; b) orbitalii moleculari π.

orbitali de nelegătură. La legătura între atomii de H și F, participă deci numai perechea de electroni din orbitalul molecular de legătură σ_z (ordin de legătură 1) (figura 3-24).

În mod analog se tratează orbitalii moleculari și în cazul combinațiilor organice, cu precizarea că pentru legăturile σ și π localizate între doi atomi se utilizează orbitali moleculari cu două centre (ca în cazul H—F), iar în cazul conjugării sau al substanțelor aromatice se lucrează cu orbitali moleculari policentrici extinși asupra întregii molecule.

În cazul moleculei de benzen C_6H_6, fiecare atom de carbon hibridizat sp^2, este legat în unghi de 120° cu doi atomi de carbon vecini și cu un atom de hidrogen, prin trei legături σ. Toți cei 6 orbitali *p* atomici rămași nehibridizați, formează un orbital molecular comun populat cu șase electroni, care posedă două regiuni de maximă amplitudine a undei electronice, una deasupra și alta dedesubtul planului legăturilor σ C—C și C—H (figura 3-25, *a*). Acest plan hexagonal este și planul nodal al electronilor π (în care densitatea de electroni π este zero).

Determinarea structurii hexagonale a moleculei de C_6H_6, precum și distanțele interatomice C—C de 1,39 Å (între simpla și dubla legătură C=C) arată că în acest caz este vorba de un ordin de legătură fracționar 1,5. În aproximația MOM descrierea moleculei de benzen pornește de la existența celor 6 orbitali atomici *p*. Notînd cu ψ_1, ψ_2,...ψ_6 acești orbitali, combinația lor liniară:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + \ldots + C_6\psi_6 = \sum C_i\psi_i \qquad (3-34)$$

poate fi considerată ca un orbital molecular acceptabil. Constantele C_1, C_2 ...C_6 se determină din condiția de energie minimă. Deoarece fiecare ψ_i se suprapune în mod egal cu vecinii săi, acești orbitali nu mai pot fi localizați ca în alte molecule (etenă, acetilenă etc). În figura 3-25, *b* este reprezentată schematic delocalizarea orbitalului π între cele 6 centre din moleculă.

Ecuația lui Schrödinger se rezolvă în aproximația lui Hückel (numărul orbitalilor este egal cu numărul atomilor de carbon) obținîndu-se 6 rădăcini care dau pentru energia sistemului trei nivele inferioare energetic (liante) și trei nivele superioare energetic (antiliante) în comparație cu energia sistemului în lipsa legăturii π. În starea fundamentală a moleculei de C_6H_6, cei 6 electroni π se așază doi cîte doi, cu spini antiparaleli pe orbitalii lianți. Orbitalii antilianți pot fi ocupați parțial, prin excitarea moleculei.

Scanned with OKEN Scanner

Această *stabilizare a moleculei, care se datorește delocalizării electronilor* π, *determină caracterul aromatic și se măsoară prin energia de rezonanță*, 36 kcal/mol, găsită și pe cale teoretică prin această metodă.

În cele din urmă, MOM este mai generală decît M L V putînd explica o serie de fenomene, pe care ultima nu le putea prevede. În foarte multe cazuri rezultatele lor coincid, iar uneori este util să se folosească complementar.

Dacă M L V exclude posibilitatea prezenței simultane a doi electroni la un nucleu, subapreciind rolul stărilor ionice ale moleculei, M O M neținînd seama de repulsiile electronilor, admite în egală probabilitate structurile covalente și ionice, supraapreciindu-le pe ultimele. O rezolvare a problemei alegerii funcției de undă. care se află în bună concordanță cu experiența, este evident intermediară dată de relația:

$$\psi = a\psi_{cov} + b\psi_{ion} \qquad (3-35)$$

în care primul termen desemnează componenta atomică a funcției de undă, adică soluția particulară a ecuației de undă, care corespunde prezenței electronului în jurul diferitelor nuclee, iar al doilea termen, componenta ionică, ce corespunde prezenței simultane a perechii de electroni la un singur nucleu. Coeficienții a și b care redau ponderea fiecărei situații se determină din condiția de energie minimă a moleculei. Pentru aprecieri aproximative ne putem lipsi de calculul lui a și b, folosindu-ne de datele furnizate de experiență. Așa în cazul H—Cl, calculul indicat la capitolul (3.3.4.1) arată că bilanțul energetic favorizează formarea perechii H^+Cl^- (ceea ce explică polaritatea mare a moleculei).

3.3.5. Legătura coordinativă — combinațiile complexe

După ce formarea combinațiilor simple a fost interpretată pe baza teoriei clasice a valenței, s-a constatat că există un mare număr de combinații de ordin superior (care se formează din molecule neutre) care nu se încadrau în limitele acestei teorii. Chiar dacă într-un număr restrîns de cazuri (NH_4Cl, NH_4OH, HBF_4 etc.) legătura între parteneri se poate explica prin intermediul electronilor neparticipanți ai donorului, teoria valenței s-a dovedit nesatisfăcătoare în explicarea formării combinațiilor la care raportul între elemente depășește valorile valențelor lor.

A. Werner a pus bazele teoriei coordinației în 1893, interpretînd bogatul material experimental și îmbogățind noțiunea de valență cu cea de valență secundară. La o serie de amoniacați ai clorurilor metalice de tipul $CoCl_3 \cdot 6\,NH_3$; $CoCl_3 \cdot 5\,NH_3$; $CoCl_3 \cdot 4\,NH_3$, a constatat că prin precipitare cu $AgNO_3$, numărul ionilor de clor este diferit. De asemenea a observat că în soluția combinației $4\,KCN \cdot Fe(CN)_2$ nu se pot pune în evidență caracteristicile cianurilor simple. De aceea a presupus că în aceste săruri duble formate din molecule neutre, există anumite unități structurale, care rămîn nealterate într-o serie de reacții chimice. Astfel în cazul amoniacaților, unitatea: $/Co(NH_3)_6/^{3+}$ sau în cazul cianurii complexe: $/Fe(CN)_6/^{4-}$ se comportă ca niște ioni pozitivi sau negativi cu sarcină ridicată. Principalul său postulat se referă la noțiunea de valență principală și secundară. Prin forță de valență principală se înțelege manifestarea afinității chimice, care duce la formarea unei combinații simple, iar prin forță de valență secundară, mani-

Scanned with OKEN Scanner

festarea afinității chimice care duce la formarea unei combinații complexe (adică la unirea unor molecule neutre). În terminologia modernă, valența principală corespunde stării de oxidare a ionului central, generator de complex, iar cea secundară — numărului de grupe coordinate de el, numite liganzi sau adenzi.

Un alt postulat al teoriei coordinației lui Werner a fost acela al valențelor dirijate, introducînd în chimia anorganică reprezentări spațiale, cu mult înaintea confirmării existenței stereochimiei prin analiza röntgenografică. Datorită faptului că pe vremea sa nu era cunoscută structura atomului și natura afinității chimice, Werner nu a putut aduce motivări teoretice, postulatelor sale și nu a putut da o semnificație fizică reală noțiunii de valență secundară (sau cifră de coordinație).

Teoria electronică a legăturii chimice a adus noi explicații pentru valența principală și secundară, folosind reprezentările care reduc legătura în combinațiile complexe fie la interacții electrostatice fie la modele covalente. Pentru combinațiile complexe însă, legăturile pur ionice sau pur covalente sînt numai cazuri limită, iar determinarea contribuției fiecărui tip de legătură, la ansamblul de structuri complexe. este destul de dificilă. Pentru a arăta în ce măsură teoria legăturii ionice sau covalente, pot explica formarea combinațiilor complexe, vom preciza modul în care cele două teorii, luate separat interpretează valența principală și secundară.

După teoria legăturii ionice, valența principală este determinată de numărul de electroni, cedați sau primiți de un atom dat. Datorită cîmpului electric creat, în jurul acestui ion, vor fi atrași un număr de ioni de semn opus, astfel că valența secundară, apare ca rezultat al acestui cîmp.

După teoria legăturii covalente, valența principală este determinată de numărul electronilor folosiți de atomul respectiv la formarea perechilor de electroni de legătură, iar valența secundară apare ca o consecință a completării orbitalilor liberi ai generatorului de complex cu electronii liganzilor.

Pe baza teoriei electronice a legăturii chimice, s-au dezvoltat două modele pentru studiul combinațiilor complexe — modelul electrostatic și modelul covalent.

Pornind de la ideea interacțiunii electrostatice între ionul metalic central și ligand, Kossel și Magnus au extins teoria legăturii ionice și la formarea combinațiilor complexe.

Din condiția de minim a energiei potențiale, calculată cu ajutorul metodei clasice, Kossel a ajuns la concluzia că sub acțiunea ionilor cu sarcini opuse, sistemele cele mai stabile nu sînt acelea în care un ion cu n sarcini pozitive, coordinează n anioni monovalenți, așa cum ne-am aștepta (pe baza teoriei clasice). Astfel spus nu molecula neutră pare să fie sistemul cel mai stabil, ci ionul complex care rezultă din această moleculă, prin unirea ei cu un număr de anioni care se coordinează în cîmpul electric al generatorului de complex. Astfel Kossel a dat fenomenului de coordinare o bază energetică. El a făcut o serie de simplificări, considerînd ionii ca sfere rigide, între care se manifestă interacții coulombiene. Energia unui sistem format din mai mulți ioni, este dată de relația:

$$E = K\sum\frac{e^2}{R} \qquad K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \qquad (3-36)$$

unde termenii negativi corespund atracției ionilor de semn opus, iar cei pozi-

Scanned with OKEN Scanner

tivi, respingerii ionilor de același fel. Pentru determinarea energiei totale care se eliberează la formarea unui ion complex, trebuie să se ia în considerare pe de o parte forțele de atracție dintre ionul central metalic și ionii negativi coordinați, și pe de altă parte forțele de repulsie dintre ionii negativi. R reprezintă distanța interatomică, adică suma razelor ionice.

Să considerăm formarea moleculei MX în care M^+ este un cation monovalent, iar X^- un anion monovalent. Notînd cu r_- și r_+ razele celor doi ioni care în final se vor afla la distanța $R=r_-+r_+$, energia sistemului va fi:

$$E=-\frac{Ke^2}{r_++r_-}=-a \qquad (3-37)$$

La formarea ionului MX_2^-, din molecula neutră MX și încă un ion X^-, energia va conține termenul de atracție între cation și cei doi anioni și un termen de repulsie între cei doi anioni:

$$E=-K\frac{2e^2}{r_++r_-}+\frac{Ke^2}{2(r_++r_-)}=-1{,}5\ K\frac{e^2}{r_++r_-}=-1{,}5\ a \qquad (3-38)$$

Se observă că sistemul MX_2^- este mai stabil decît sistemul MX.

La formarea ionului complex MX_3^{2-}, din cauza simetriei, cei trei ioni negativi se vor afla în vîrfurile unui triunghi echilateral. Distanța de la centrul triunghiului (ionul M^+) la vîrful triunghiului (X^-) va fi egală cu suma r_++r_-, iar latura triunghiului (distanță între centrele celor doi anioni X^-) va fi $\sqrt{3}(r_-+r_+)$. Energia sistemului va conține termenul de atracție între cele trei perechi: ion central M^+, ligand X^-, precum și cel de respingere reciprocă dintre anionii X^- (luați doi cîte doi):

$$E=-\frac{3Ke^2}{r_++r_-}+\frac{3Ke^2}{\sqrt{3}(r_++r_-)}=-2{,}3\frac{Ke^2}{r_++r_-}=-1{,}3\ a \qquad (3-39)$$

Și de această dată sistemul MX_3^{2-} este mai stabil decît molecula MX.

În cazul ionului complex MX_4^{3-}, la care cei patru anioni sînt în vîrfurile unui pătrat (în al cărui centru se află cationul M^+), pe lîngă energia de atracție a celor patru perechi cation-anion și cea de repulsie a patru perechi anion-cation vecin, apare și energia de repulsie a anionilor pe diagonala pătratului.

$$E=-\frac{4Ke^2}{r_++r_-}+\frac{4Ke^2}{\sqrt{2}(r_++r_-)}+\frac{2Ke^2}{2(r_++r_-)}=-0{,}17\frac{Ke^2}{r_++r_-}=-0{,}17\ a \qquad (3-40)$$

Dacă anionii ar fi fost plasați în colțurile unui tetraedru, calculele ar fi condus la valoarea: $E=-0{,}32\ a$. Oricum se observă că de această dată stabilitatea sistemului este mai mică. În cazul coordinării a cinci sau șase liganzi X^-, energia de interacție ia valori pozitive, ceea ce justifică instabilitatea sistemelor.

Aceste calcule arată că sistemele MX_2^- și MX_3^{2-} sînt mai stabile decît molecula neutră MX, ceea ce duce la concluzia că procesul de formare a ionilor complecși prin coordinarea adenzilor X^- la molecula MX, este firesc din punct de vedere energetic. Pentru ionii monovalenți (M^+) din cauza predominării forțelor de repulsie între anioni, numere de coordinație superioare lui 4 devin puțin probabile.

Scanned with OKEN Scanner

Dacă totuşi se cunosc combinaţii complexe pentru ionii generatori monovalenţi, cu cifre de coordinaţie superioare lui 4, rezultă că la formarea lor au luat parte pe lîngă forţele coulombiene şi alte forţe, care în raţionamentul de mai sus, nu s-au luat în considerare.

Dacă se fac astfel de calcule pentru ioni centrali bi, tri şi tetravalneţi, se obţin cifre de coordinaţie superioare şi în bună concordanţă cu experienţa (cifra de coordinaţie 6, corespunzătoare structurii octaedrice, prezintă un maxim de stabilitate).

M a g n u s a extins aceste calcule la amoniacaţi şi hidraţi, în care, în locul ionilor X^- se găsesc molecule neutre (dipoli). Legătura coordinativă apare aici ca rezultatul interacţiei ion-dipol.

Un alt mod de a explica mecanismul de formare al combinaţiilor complexe în cadrul teoriei electronice a legăturii chimice, este cel bazat pe teoria legăturii covalente. L e w i s a emis ipoteza că legătura homeopolară realizată prin intermediul unei perechi de electroni, poate fi folosită şi la explicarea mecanismului de formare al combinaţiilor complexe.

Mai tîrziu S i d g w i c k (1927) reuşeşte să dea o interpretare electronică structurii combinaţiilor complexe. Spre deosebire de legătura homeopolară din combinaţiile simple, în care fiecare partener participă cu cîte un electron la perechea de legătură, în legătura metal-ligand, perechea de electroni este cedată numai de unul din parteneri. Aceasta este legătură donor-acceptor sau covalent-coordinativă. Ea este în esenţă tot o legătura covalentă, cu un anumit procentaj de ionicitate, în care electronii de legătură provin de la un singur partener, în cazul complecşilor metalici, de la ioni sau molecule neutre coordinate (numiţi liganzi). Formarea ionului de NH_4^+ sau BF_4^- sînt exemple clasice de modul cum ia naştere legătura coordinativă prin intermediul electronilor neparticipanţi.

În cazul complecşilor metalici, metoda legăturii de valenţă explică formarea lor prin ocuparea orbitalilor vacanţi ai generatorului de complex (în general metal de tranziţie cu orbitali *d* incompleţi) cu electronii neparticipanţi ai ligandului. La formarea complexului, atomul central realizează un "număr de ordine efectiv" egal cu al celui mai apropiat gaz rar, ceea ce explică cel puţin formal, stabilitatea lui. Astfel la formarea cationului complex $/Co(NH_3)_6/^{3+}$ şi anionului complex $/Fe(CN)_6/^{4-}$ se realizează următoarele structuri electronice:

Co^{3+}	24 electroni	Fe^{2+}	24 electroni
6 NH_3 contribuie cu	12 electroni	6 CN^- contribuie cu	12 electroni
Total	36 electroni		36 electroni

De menţionat că în aceste cazuri complecşii obţinuţi sînt diamagnetici. Realizarea configuraţiei de gaz rar nu este însă o cerinţă inexorabilă, se cunosc şi complecşi stabili, la care ea nu se îndeplineşte:

	$/Ni(CN)_4/^{2-}$		$/AuBr_4/^-$
Ni^{2+}	26 electroni	Au^{3+}	72 electroni
4 CN^- contribuie cu	8 electroni	4 Br^- contribuie cu	8 electroni
Total	34 electroni	Total	84 electroni

Şi aceste combinaţii sînt însă diamagnetice. Stabilitatea şi diamagnetismul complecşilor rezultă ca o urmare a structurilor electronice exterioare complete.

Scanned with OKEN Scanner

Numeroşi complecşi ai cuprului, cromului, nichelului sînt paramagnetici. Pentru a explica această proprietate se consideră diferenţa dintre numărul de ordine efectiv al atomului central şi numărul de ordine al gazului apropiat, egală cu numărul electronilor neîmperecheaţi. Următoarele exemple confirmă regula:

$/Cu(NH_3)_4/^{2+}$		$/Ni\ dipiridil_3/^{2+}$	
Cu^{2+}	27 electroni	Ni^{2+}	26 electroni
4 NH_3 contribuie cu	8 electroni	3 dipiridil contribuie cu	12 electroni
Total	35 electroni	Total	38 electroni

Complexul cuprului conţine un electron desperecheat (moment magnetic = = 1,8 magnetoni B o h r) iar al nichelului doi electroni desperecheaţi (moment magnetic =2,8 magnetoni B o h r).

În toate combinaţiile complexe liganzii sînt legaţi în acelaşi mod de ionul central şi deci ocupă poziţii echivalente din punct de vedere geometric şi energetic, faţă de acesta. De aici rezultă că orbitalii atomici care participă la formarea celor 4 sau 6 legături covalente, diferă intre ei numai prin orientare, nu şi prin tăria legăturii, deci sînt hibridizaţi.

Astfel cu orbitalii *s*, *p* şi *d*, un atom poate forma 9 legături. Nu toate sînt însă echivalente, 6 dintre ele sînt echivalente şi orientate spre vîrfurile unui octaedru regulat (hibridizare sp^3d^2), respectiv 4 sint orientate spre vîrfurile unui tetraedru sau pătrat (hibridizare sp^3 sau sp^2d). Tăria şi orientarea legăturilor depinde de *gradul de hibridizare*, adică de raportul între numărul orbitalilor *p* şi *d* care participă.

Pentru un număr cuantic principal *n* şi un număr cuantic orbital $l=2$, există 5 funcţii proprii *d* (5 orbitali *d*):

$$d_{xy}=\sqrt{\frac{15}{4}}\sin^2\theta\sin 2\varphi;\quad d_{yz}=\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta\cos\varphi;\quad d_{xz}=\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta\sin\varphi$$

$$d_{z^2}=\sqrt{\frac{5}{4}}(3\cos^2\theta-1);\quad d_{x^2-y^2}=\sqrt{\frac{15}{4}}\sin^2\theta\cos 2\varphi; \qquad (3-41)$$

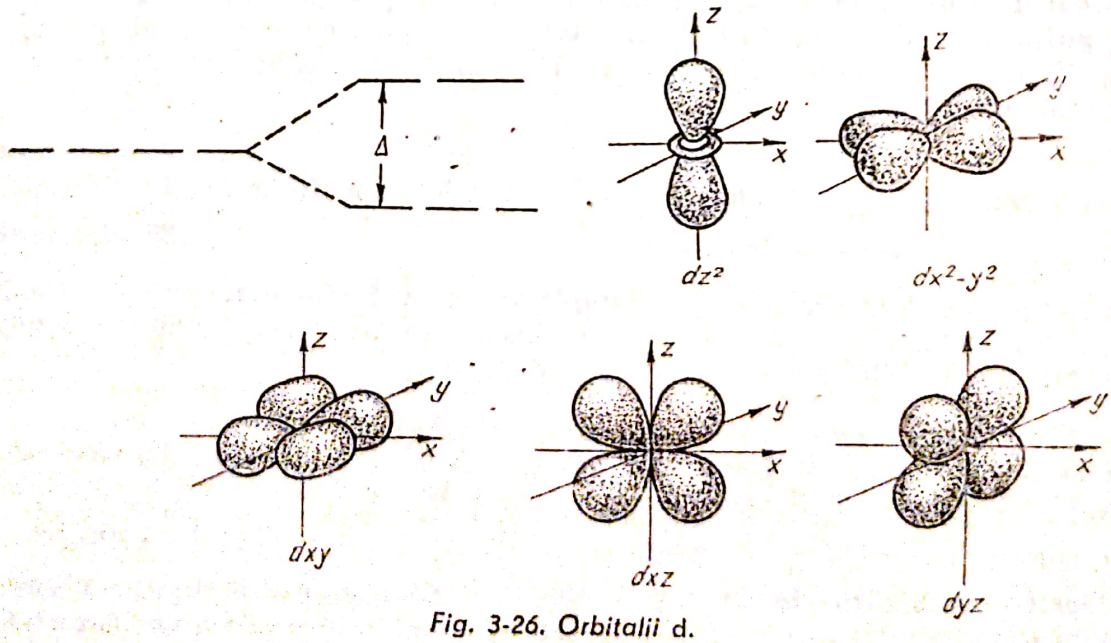


Fig. 3-26. Orbitalii d.

Scanned with OKEN Scanner

Funcțiile d_{xy}, d_{yz} și d_{xz} stau în același raport cu axele de coordonate *ox*, *oy* și *oz* (figura 3-26). Fiecare funcție are patru maxime în patru direcții (între axe). Funcția $d_{x^2-y^2}$ are o formă asemănătoare, avînd cele patru maxime pe cele două axe (x și y). Funcția d_{z^2} are numai două maxime de-a lungul axei *oz* și o centură de mijloc. Cele două grupe de orbitali *d* au și energii ușor diferite.

Cea mai bună funcție hibridă, care se poate obține din orbitalii atomici *s*, *p* și *d*, ar fi dată de combinația teoretică:

$$\frac{1}{3}s+\frac{1}{\sqrt{3}}p_z+\frac{\sqrt{5}}{3}d_z^2 \qquad (3-42)$$

În practică atomii elementelor tranziționale care formează combinații complexe cu cifra de coordinație 4, au suferit o hibridizare de tipul sp^2d, la care participă un orbital atomic *s*, doi orbitali atomici *p* și unul *d* (orientarea după vîrfurile unui pătrat):

$$\psi_1=\frac{1}{2}s+\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}+\frac{1}{\sqrt{2}}p_x \qquad \psi_2=\frac{1}{2}s+\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x$$
$$\psi_3=\frac{1}{2}s-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}+\frac{1}{\sqrt{2}}p_x \qquad \psi_4=\frac{1}{2}s-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x \qquad (3-43)$$

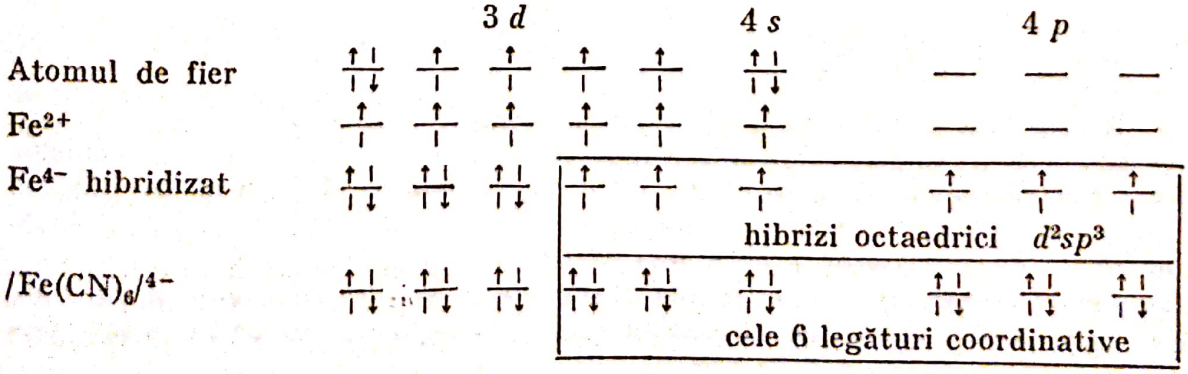
Dacă există două funcții *d* disponibile, se pot forma 6 hibrizi d^2sp^3, cu următoarele funcții și orientare octaedrică:

$$\psi_1=\frac{1}{\sqrt{6}}s+\frac{1}{\sqrt{2}}p_z+\frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2}; \qquad \psi_2=\frac{1}{\sqrt{6}}s-\frac{1}{\sqrt{2}}p_z+\frac{1}{\sqrt{3}}d_{z^2} \qquad (3-44)$$

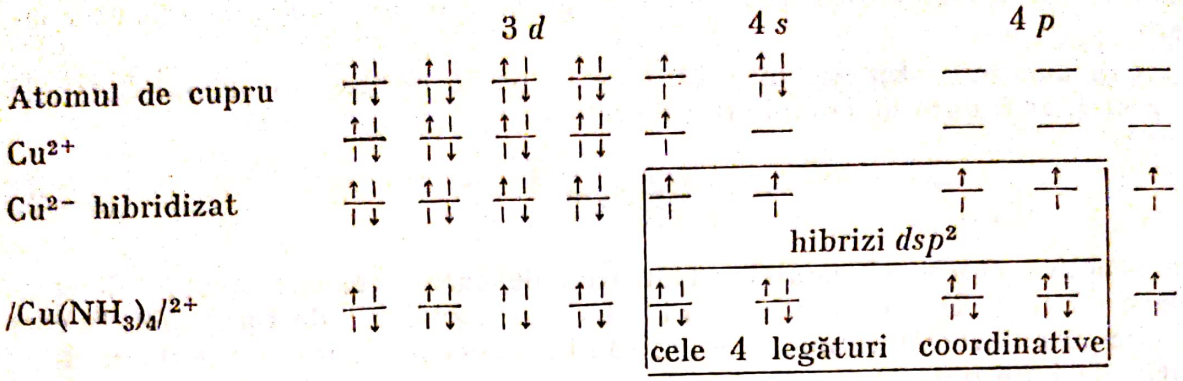
$$\psi_3=\frac{1}{\sqrt{6}}s+\frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}+\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}+\frac{1}{\sqrt{2}}p_x; \qquad \psi_4=\frac{1}{\sqrt{6}}s+\frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}+\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}-\frac{1}{\sqrt{2}}p_x$$

$$\psi_5=\frac{1}{\sqrt{6}}s+\frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}+\frac{1}{\sqrt{2}}p_y; \qquad \psi_6=\frac{1}{\sqrt{6}}s+\frac{1}{\sqrt{12}}d_{z^2}-\frac{1}{2}d_{x^2-y^2}-\frac{1}{\sqrt{2}}p_y$$

Reluînd formarea anionului complex $/Fe(CN)_6/^{4-}$ să considerăm structura electronică a atomului de fier ($Z=26$) $3d^6\,4s^2$, apoi a ionului de Fe^{2+} înainte de hibridizare ($3d^5\,4s^1$). Considerăm că 6 electroni de la ionii CN^- trec pe orbitalii ionului de Fe^{2+} pentru a forma sistemul de hibrizi d^2sp^3 și în ultimul stadiu, fiecare hibrid se împerechează cu cîte un electron liber din cele 6 grupe CN, formînd cele 6 legături coordinative din complex.



În cazul aminei de cupru $/Cu(NH_3)_4/^{2+}$, ionul de Cu^{2+} conține 9 electroni *d*, hibridizarea dsp^2 implică un singur orbital *d*, cei 4 hibrizi se împerechează cu 4 electroni proveniți de la moleculele de NH_3, formîndu-se cationul complex, care spre deosebire de anionul complex din cazul anterior, este paramagnetic.



Referitor la configurația spațială a complecșilor, este valabilă următoarea regulă: cînd un atom metalic din grupa tranzițională formează un complex covalent, acesta tinde să ia acea configurație (tetraedrică, octaedrică etc.) care implică cel mai mic număr de electroni neparticipanți.

Cea mai modernă teorie în domeniul structurii combinațiilor complexe, este teoria cîmpului cristalin sau a cîmpului de liganzi. Ea pornește de la ipoteza legăturii electrostatice între ionul central (pozitiv) și liganzi, care pot fi anioni sau dipoli. Această premiză este combinată cu o tratare covalentă a tipului de legătură între generatorul de complecși și liganzi, folosindu-se atît metoda legăturii de valență, cît și metoda orbitalilor moleculari. Într-un studiu comparativ van Vleck, a arătat că cele trei metode moderne care tratează aceeași problemă din puncte de vedere diferite, nu sînt opuse, ci se completează reciproc.

3.4. Legături intermoleculare

Moleculele sînt formate din atomi uniți prin legături de valență. Dar și moleculele între ele se atrag, ce-i drept, cu forțe mult mai slabe decît cele chimice de valență, prin forțe intermoleculare. Deși aceste forțe acționează între molecule neutre din punct de vedere electric, ele se reduc în ultimă instanță tot la forțe electrostatice guvernate de legea lui C o u l o m b, doar că se manifestă nu între sarcini electrice despărțite (ioni) ci între dipoli electrici, fie că aceștia preexistă în moleculă, fie că iau naștere prin inducția mutuală.

Intervenția acestor forțe determină coeziunea moleculelor, posibilitatea de lichefiere a gazelor, căldura de vaporizare, tensiunea superficială a lichidelor etc. Forțele care interacționează între moleculele neutre, scad cu puterea a 7-a a distanțelor intermoleculare, astfel încît la o distanță de cîțiva Å între molecule, ele nu mai au practic nici un rol.

Forțele intermoleculare au fost observate la gazele reale, care se abat de la legile gazelor ideale, cauză pentru care v a n d e r W a a l s a introdus

în ecuația care-i poartă numele, o presiune suplimentară a/v^2 și o corecție de volum b. De aici denumirea pentru forțele intermoleculare și de forțe van der Waals.

Moleculele dipolare se atrag prin forțe de orientare, conjugîndu-se cu polii opuși în vecinătate. Între moleculele polare și cele nepolare apar forțe de inducție, în urma cărora dipolul permanent al celor polare, induce un moment temporar în cele nepolare. Dar chiar și moleculele nepolare se atrag între ele, datorită faptului că în timpul agitației moleculare se produc deplasări temporare de atomi sau electroni care creează dipoli temporari.

Forțele de orientare apar între specii de molecule polare, (de același fel sau diferite) și constau în orientarea lor reciprocă. Orientarea care corespunde minimului de energie potențială, ar fi cea paralelă dar ea este deranjată de agitația termică a moleculelor. De aceea forțele de orientare variază invers proporțional cu temperatura. Faptul că între dipoli există nu numai forțe de atracție (între polii opuși), ci și forțe de repulsie (între polii de același semn) face ca forțele intermoleculare să varieze invers proporțional cu puterea a 7-a a distanței între molecule:

$$f=-\frac{A}{r^7} \qquad (3-45)$$

unde A este o constantă

Forțele de inducție, care acționează între molecule polare și nepolare, se datoresc faptului că sub acțiunea cîmpului electric ε_i al moleculelor polare, moleculele nepolare dobîndesc un moment indus μ_i, proporțional cu cîmpul inductiv:

$$\mu_i=\alpha\varepsilon_i \qquad (3-46)$$

unde α este polarizabilitatea sau deformabilitatea moleculei nepolare. Cele două momente μ_i indus și inductiv ($\mu=ed$) se atrag reciproc.

Forțele de dispersie reprezintă cel mai general caz de forțe van der Waals, ele apărînd între molecule nepolare. Prezența forțelor de coeziune (între orice fel de molecule) o dovedește faptul că toate substanțele pot fi condensate. Natura atracțiilor dintre moleculele nepolare, a fost elucidată pe baza mecanicii cuantice în 1930 de către London. Ele se datoresc faptului că și moleculele perfect simetrice (ca cele monoatomice ale gazelor rare) pot fi scoase din poziția de echilibru, prin deplasarea sarcinilor interne, ceea ce duce la apariția unui moment dipolar temporar. Aceste momente induc în moleculele vecine momente induse etc. Deși valoarea medie a momentelor inductoare și induse este zero, se demonstrează că energia lor de interacție este diferită de zero. Forțele de dispersie se manifestă de fapt între orice fel de molecule, polare, nepolare, mono sau poliatomice. Ele au caracter aditiv, crescînd cu masa moleculară, în seriile omoloage. Așa se explică dificultatea de lichefiere a heliului.

S-a subliniat că toate tipurile de forțe intermoleculare sînt atractive. Sub influența lor moleculele tind să se apropie mereu unele de altele. Dar la apropieri mari, încep să se manifeste forțe repulsive între învelișurile electronice ale moleculelor, forțe care ajung să le echilibreze pe cele de atracție, la o anumită distanță devenind chiar preponderente. Ținînd cont de aceste forțe de repulsie, în expresia energiei potențiale de interacțiune moleculară trebuie introdus și un termen pozitiv, după cum arată relația:

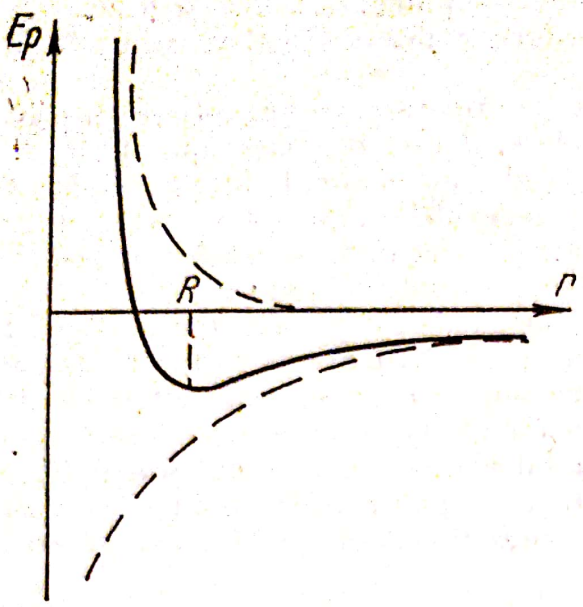


Fig. 3-27. Curba de energie potențială în legătura intermoleculară.

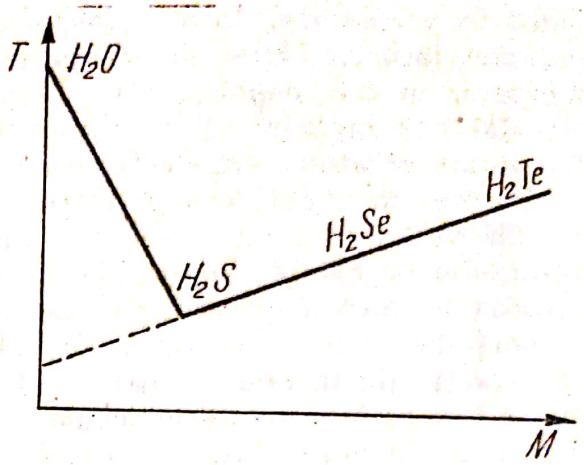


Fig. 3-28. Variația temperaturilor de fierbere cu masa molară.

$$E_p = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^n} \qquad (3-47)$$

unde primul termen reprezintă contribuția forțelor de atracție, iar cel de al doilea, contribuția forțelor de repulsie, B este în general mai mic decît A (ambele fiind constante) iar $n>6$. Ambii termeni dau curbe cu alură hiperbolică, de pantă foarte mare (figura 3-27).

Curba rezultantă este situată în domeniul pozitiv la distanțe mici și în domeniul negativ la distanțe mari, trecînd printr-un minim slab la o distanță R, care corespunde poziției de echilibru, cînd forțele de atracție egalează pe cele de respingere. Această distanță este o măsură pentru suma razelor v a n d e r W a a l s, ale celor 2 molecule:

$$R = r_1 + r_2 \qquad (3-48)$$

care pot fi astfel evaluate. Minimul energiei indică totodată tăria legăturilor v a n d e r W a a l s, care este de ordinul 1—2 Kcal/mol.

În cristalul de kripton solid, atomii se află la o distanță de 5,59 Å. Admițînd că atomii au formă sferică și se ating în cristal, se definește raza van der W a a l s a atomului de kripton, egală cu jumătate din distanța interatomică, de cca. 2,8 Å. Doi atomi de brom, aparținînd unor molecule Br_2 diferite, se găsesc în cristalul de brom, la distanța de 3,9 Å. În molecula de Br_2, cei doi atomi se află la distanța de 2,3 Å. Raza van der W a a l s a atomului de Br este deci de 1,95 Å, în timp ce raza covalentă este de 1,14 Å (raza ionului de Br^- este de 1,95 Å).

3.4.1. Punți de hidrogen

S-a văzut la legăturile intermoleculare, că într-o serie omoloagă, forțele de interacțiune crescînd cu masa moleculară, trebuie să crească și punctele de topire și fierbere. Această regulă este contrazisă de capii de serie ai compu-

Scanned with OKEN Scanner

șilor hidrogenați din grupele a V-a, VI-a și VII-a (NH_3, H_2O, HF) care au puncte de fierbere mult mai ridicate decît toți omologii lor. De exemplu H_2O, în comparație cu H_2S, H_2Se și H_2Te, ar tebui să se topească la —100°C și să fiarbă la —80°C (figura 3-28).

Aceste anomalii remarcate de mult sînt atribuite asociațiilor moleculare amintite, care măresc masa moleculară aparentă, urcînd punctele de transformare fizică.

Tendința lor de asociație se explică prin capacitatea atomului de hidrogen care aparține unei molecule, de a forma o slabă legătură suplimentară cu atomul electronegativ al altei molecule.

Legătura suplimentară, care stabilește un fel de punte între cele două molecule, a fost numită „punte de hidrogen".

S-a impus deci ideea că în compușii cu atomi puternic electronegativi, numărul de coordinație al hidrogenului poate atinge valoarea 2 fără ca această legătură să fie socotită ca o a 2-a covalență a hidrogenului. Conform principiului lui P a u l i, hidrogenul nu poate forma decît o singură legătură $(\sigma\ 1s)^2$.

Natura legăturii de hidrogen se explică prin intervenția unor forțe ionice. Un argument în favoarea acestei afirmații este faptul că numai cei mai electronegativi atomi sînt capabili să formeze legături de hidrogen: fluorul, oxigenul, azotul și clorul. Legătura cu un atom puternic electronegativ are un caracter parțial ionic și lasă disponibil în parte, orbitalul 1 *s* al hidrogenului care se poate suprapune cu cel al dubletului neparticipant al atomului vecin. Cu alte cuvinte atomul de hidrogen deposedat de electron, se deosebește radical de ceilalți cationi prin dimensiunile lui foarte mici și prin faptul că neavînd înveliș electronic nu va fi respins de învelișurile altor atomi. De aceea el se poate alipi unor molecule neutre polare (prin electronii neparticipanți) ca NH_3, H_2O, HF și formînd ionii NH_4^+ (amoniu), H_3O^+ (hidroniu), H_2F^+ (fluoroniu).

Cînd hidrogenul se leagă de un atom puternic electronegativ, (ca fluorul sau oxigenul) legătura are un caracter pronunțat ionic, iar hidrogenul parțial încărcat, mai păstrează facultatea de a atrage un ion negativ. Deci hidrogenul nu poate stabili două covalențe, dar electrostatic el poate atașa doi anioni, dobîndind coordinația doi. O coordinație superioară lui doi, de asemenea nu poate avea, deoarece mai mult de două sfere (anioni) nu se pot atinge într-un punct (protonul). Deci nu întîmplător apare puntea de hidrogen tocmai la combinațiile celor mai electronegative elemente.

Atomul de hidrogen care face puntea între atomii electronegativi, nu este egal depărtat de ambii, ci mai aproape de unul din ei, dovadă că legăturile sînt inegale ca tărie. Una, covalența propriu-zisă, este mult mai puternică, cealaltă, puntea este mai slabă. Astfel la acidul fluorhidric în punte: F—H ... F distanța între fluor și hidrogen este de 2·55 Å, pe cînd în covalența F—H este de 0,92 Å. La fel stau lucrurile și la apă sau alte combinații ale oxigenului. Ca direcție, covalența și puntea sînt una în prelungirea celeilalte.

Capacitatea HF de a da săruri acide de tipul NaF_2H, se explică tot prin formarea unor punți: /F—H ... F/$^-$Na$^+$. Din cauza ionicității legăturii F—Na, structura reală a anionului este mezomeră în raport cu două configurații limită, simetrice:

$$/F—H \ldots F/^- \leftrightarrow /F \ldots H—F/^-$$

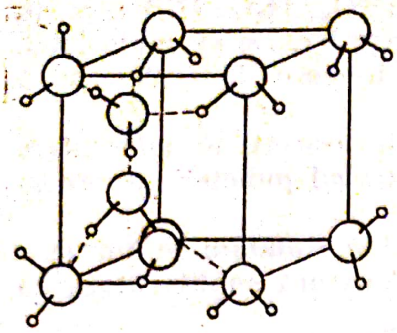


Fig. 3-29. Structura cristalină a gheții.

Fenomenul de mezomerie face ca atomul de hidrogen să se afle la mijlocul distanței între cei doi atomi de fluor (2,26 Å), conferind o mare stabilitate acestei legături, care are o energie de 1,2 eV=24 kcal/mol, față de energia medie a punților de hidrogen (între 0,25—0,35 eV, respectiv 6—7 kcal/mol).

Formarea punților de hidrogen explică particularitățile structurale ale apei solide și lichide, precum și comportarea ei față de alte substanțe. Cu ajutorul razelor X s-a determinat structura cristalină a gheții (figura 3-29) în care fiecare moleculă de H_2O este înconjurată de alte 4 molecule, astfel ca atomii de oxigen ai acestor molecule să formeze un tetraedru. Fiecare atom de H al moleculei centrale formează o punte de hidrogen cu cîte o pereche de electroni neparticipanți ai altor două molecule de H_2O și fiecare pereche de electroni nepraticipanți ai moleculei centrale formează o punte de hidrogen cu un atom de H al unei molecule de H_2O. În această structură oxigenul este tetracoordinat, iar hidrogenul dicoordinat. Continuată la infinit această structură duce la o rețea hexagonală, unghiurile de valență la oxigen sînt lărgite la 109,5°, iar covalențele H—O sînt lungite la 0,99 Å, distanțele O ... O sînt de 2,76 Å. Această structură explică momentul dipolar al moleculei de H_2O, mai mare în gheață decît apa în stare de vapori. La topirea gheții nu se rup toate legăturile de hidrogen, ci numai o parte. Apa lichidă este formată din fragmente cu structură tetraedrică, dar probabil și din asociații cu structuri mai compacte (similare cuarțului), ceea ce explică creșterea bruscă a densității la topire (la 0°C) urmată de o creștere mai lentă pînă la 4°C, cînd atinge un maxim. Peste această temperatură, densitatea scade monoton. Deși ruperea asociațiilor moleculare continuă, are loc o dilatare normală a lichidului (sub 4°C predomină primul proces, peste 4°C predomină al doilea).

Abaterile pe care le prezintă NH_3 și HF sînt mai mici decît la apă. Scăderea acestora se explică în cazul amoniacului printr-o electronegativitate mai mică a azotului față de oxigen. În cazul acidului fluorhidric se formează numai jumătate din legăturile de hidrogen pe care le poate forma apa, deoarece în moleculă de HF există un singur atom de H, în timp ce în molecula de H_2O există doi atomi. Deci legăturile de hidrogen ale acidului fluorhidric sînt mai puternice decît ale apei, efectul global cantitativ este totuși mai mic. La vaporizare legăturile de hidrogen între moleculele de apă se rup, fiind mai slabe, în timp ce la HF, rămîn asociate o parte din molecule și în vapori.

Punțile de hidrogen joacă un mare rol în clădirea rețelei cristaline la cristalo-hidrați și la unii compuși hidroxilați anorganici (H_3BO_3, $Al(OH)_3$ etc.). În cazul acidului boric (figura 3-30), moleculele plane sînt unite între ele prin legături de hidrogen. Atomii de H se află la distanța de 1 Å de atomul de O de care sînt legați covalent și la distanța de 1,72 Å de atomul de O al altei grupe OH. Această structură explică proprietatea de clivaj, adică de desprindere a planurilor din rețeaua cristalină.

Asocierea prin punți de hidrogen, mărește considerabil constanta dielectrică a HF, H_2O, HCN, CH_3OH, față de alte lichide care au aceeași polaritate, dar din care lipsesc punțile de hidrogen.

Scanned with OKEN Scanner

Ionul de H_3O^+ există ca entitate independentă, doar în stare solidă (rețeaua cristalină a unor acizi hidratați: $HClO_3 \cdot H_2O$). În soluții apoase se formează agregate mai mari, dintre care predomină complexul format din patru molecule de H_2O grupate în jurul unui proton (figura 8-3).

Puntea de hidrogen provoacă creșterea punctelor de fierbere la o serie de derivați hidroxilați organici: alcooli, fenoli, acizi, față de alți compuși cu masă moleculară apropiată.

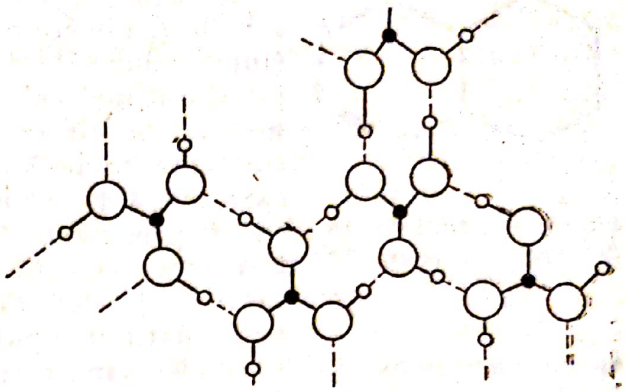
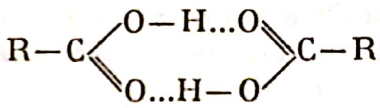


Fig. 3-30. Legăturile de hidrogen în rețeaua cristalină a acidului boric.

La apă, tăria punților de hidrogen nu este suficientă pentru ca asociațiile moleculare să persiste și în stare de gaz, căci masa moleculară a vaporilor de H_2O este normală (18). La acizii carboxilici însă — formic sau acetic — masa moleculară este dublă la punctul de fierbere, ceea ce arată prezența dimerilor:



Acidul benzoic, în soluții de dizolvanți nepolari ca C_6H_6 sau CCl_4, are tot molecule dimere, dar în soluții de dizolvanți polari — apă, alcool — este sub formă monomeră, deoarece formează legături de hidrogen cu dizolvantul.

Formarea punților de hidrogen explică solubilitatea mai mare în apă a compușilor organici care conțin grupări: C—OH, COOH, C=O, NH_2, decît în solvenți cu care nu pot stabili punți de hidrogen (chiar dacă aceștia au momente dipolare mari).

Legăturile de hidrogen joacă un rol însemnat în natură. Insolubilitatea celulozei în apă și solvenți organici este o urmare a punților de hidrogen dintre macromoleculele filiforme. Dacă se metilează celuloza, punțile se rup și produsul rezultat devine solubil în acești solvenți.

Pentru comparație se pot urmări în continuare, la o serie de compuși discutați, atît distanța interatomică stabilită prin punți de hidrogen, cît și energiile de legătură respective.

Compus	Legătura	Distanța (Å)	Energia în kcal/mol
$Al(OH)_3$	O—H ...O	2,78	—
H_2O	O—H ... O	2,85	4,5
gheață	O—H ... O	2,76	5,85
CH_3OH	O—H ... O	2,7	6,2
HCOOH	O—H ... O	2,73	7,0
HF (gaz)	F—H ... F	2,55	6,7
KHF_2	F—H ... F	2,26	5,8
NH_3	N—H ... N	3,38	1,3

Scanned with OKEN Scanner

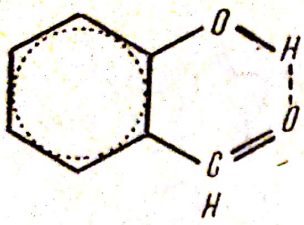


Fig. 3-31. Legătura de hidrogen în aldehida salicilică.

O serie de substanţe ca acidul salicilic, aldehida salicilică, o-nitrofenolul şi alţi derivaţi ortodisubstituiţi, sînt capabili să stabilească legături de hidrogen chiar în interiorul moleculei, cu închiderea unui nou ciclu. Asemenea legături au fost numite chelatice (chelo-cleşte) şi sînt curente în chimia complecşilor cu liganzi bidentaţi, care ocupă două puncte coordinative. Fenomenul chelatizării prin punţi de hidrogen explică o serie de deosebiri între derivaţii orto pe de-o parte şi derivaţii meta sau para pe de altă parte. De regulă derivatul orto este mai volatil, mai puţin solubil în apă, mai puţin înclinat spre formarea asociaţiilor moleculare, tocmai pentru că legăturile de hidrogen fiind angajate în interiorul moleculei nu mai sînt disponibile spre exterior. În schimb derivaţii meta şi para, care nu se chelatizează se asociază prin legături extramoleculare sau intermoleculare. Pe baza volatilităţii mai mari o-nitrofenolul se poate separa prin antrenare cu vapori de apă, de izomerii meta şi para.

În general chelatizarea se realizează atunci cînd este îngăduită de orientarea valenţelor, cînd distanţa de la hidrogen la oxigenul vecin este potrivită şi poate lua naştere un ciclu de 6 atomi (socotind şi atomul de hidrogen). În figura 3-31 este redată puntea de hidrogen în cazul aldehidei salicilice.

Punţile de hidrogen stabilite în interiorul aceleiaşi molecule cu închiderea unui ciclu, se numesc legături intramoleculare spre deosebire de cele intermoleculare.

3.5. Legătura metalică

Proprietăţile prin care cele aproape 80 de elemente, numite metale se deosebesc, de toate celelalte substanţe (atît elemente cît şi combinaţiile lor), sînt:

— Conductibilitatea electrică a metalelor este mult mai mare decît a celorlalte substanţe şi deosebită prin natura ei, de a acestora (tabel 9—3)

— Conductibilitatea termică este de asemenea superioară celorlalte substanţe.

— Opacitatea şi mai ales luciul metalic ultimul datorat reflectării aproape totale a luminii şi celorlalte radiaţii electromagnetice. De aceea culoarea lor este alb-cenuşie. Cuprul şi aurul sînt singurele care absorb unele lungimi de undă în albastru şi verde, de aceea au culoare roşcat-galbenă.

— Proprietăţi mecanice speciale. Deşi unele metale prezintă o mare rezistenţă la solicitări mecanice, ele sînt totuşi deformabile sub acţiunea unei forţe aplicate, sînt maleabile şi ductile, adică pot fi trase în foi şi fire (operaţii prin care nu-şi pierd rezistenţa iniţială la solicitări mecanice).

Toate aceste proprietăţi variază mult de la un metal la altul, unele se disting printr-o mare conductibilitate electrică (Ag, Cu) altele sînt maleabile şi ductile, dar au rezistenţă mecanică scăzută (Na, K).

Proprietăţile metalice tipice nu se manifestă decît în stare solidă şi lichidă, dispărînd complet în stare de vapori. Această constatare a condus la ideea existenţei unor legături chimice strînse între atomii metalelor în stare lichidă

Scanned with OKEN Scanner

și solidă, care dispar în starea gazoasă. La metale starea lichidă se menține pe un interval mare de temperatură (diferență mare între punctul de topire și fierbere), ceea ce pledează tot pentru tăria legăturilor interatomice, în această stare.

Conductibilitatea electrică a metalelor este remarcabilă nu numai prin mărimea ei (vezi tabelul 9-3) dar și prin mecanismul ei. Dacă prin electroliți curentul este transportat de către ioni, prin metale curentul trece fără un transport aparent de substanță, prin electroni. Conductibilitatea electroliților crește cu mărirea temperaturii (crescînd și mobilitatea ionilor) în timp ce conductibilitatea metalelor variază invers. Pe de altă parte în soluția unui electrolit, electroliza nu începe decît la o anumită diferență de potențial între electrozi, care variază de la caz la caz, în timp ce la metale un asemenea fenomen nu se observă. Curentul transmis prin metal, respectă legea lui Ohm, fiind direct proporțional cu diferența de potențial, oricît de mică ar fi aceasta. S-a dedus deci că în metal există electroni foarte mobili, slab legați de atomi și deci liberi să se miște de la un atom la altul.

În 1900 este emisă teoria gazului de electroni, care se mișcă liberi în rețeaua compusă din ionii metalului, stabilind o legătură deosebită de celelalte tipuri și numită legătură metalică.

Existența gazului de electroni explică marea conductibilitate electrică și termică, paramagnetismul și feromagnetismul metalelor, precum și emisia de electroni a acestora, sau proprietățile mecanice. Conform principiului echipartiției energiei, dacă fiecărui grad de libertate îi corespunde o contribuție de $1/2\ R$, pentru gazul electronic, se prevedea o căldură atomică de $3/2\ R$. În ipoteza că gazul electronic s-ar comporta ca un gaz monoatomic, căldura atomică a metalului C ar trebui să fie mai mare cu $3/2\ R$ decît valoarea dată de regula lui Dulong-Petit ($C = A \cdot C_s$ unde A — masa atomică și C_s — căldura specifică). Întrucît s-a constatat că această regulă se aplică atît conductorilor cît și izolatorilor, se dovedește că electronii nu contribuie la căldura atomică a metalelor. Valoarea de $6/2\ R$ dată de regula amintită, se datorește celor 3 grade de libertate de vibrație ai atomilor în rețea, respectiv energiei de vibrație atît cinetică cît și potențială.

Datorită numărului mic de electroni în stratul de valență, atomii metalelor nu se pot lega între ei nici prin covalențe, nici prin electrovalențe, neavînd posibilitatea de a-și completa octetul de electroni prin formarea acestor legături.

De aceea pentru explicarea legăturii metalice s-a aplicat atît metoda orbitalilor moleculari, cît și cea a legăturii de valență. Prima metodă a condus la *teoria benzilor de valență*, elaborată între 1925—1935 de către F. Bloch, L. Brillouin și alții. iar a doua la teoria lui Pauling, după 1938.

Bloch admite că orbitalii electronilor de conducție ai unui metal, sînt niște orbitali moleculari delocalizați. Pentru doi atomi A și B, care formează o legătură covalentă, orbitalul molecular este: $\psi_A \pm \psi_B$. Ca rezultat al interacțiunii se formează două nivele energetice. La adaosul a încă unui electron de la atomul C, se vor obține 3 orbitali cu trei nivele energetice. Pentru un cristal cu n atomi, cele n nivele energetice vor forma o bandă de energie în jurul nivelelor atomilor nelegați în rețea (figura 3-32). Benzile de energie (hașurate) care alternează cu zone interzise, se vor ocupa cu electroni respectînd principiul lui Pauli. Între acestea se deosebesc benzile de energie

Scanned with OKEN Scanner

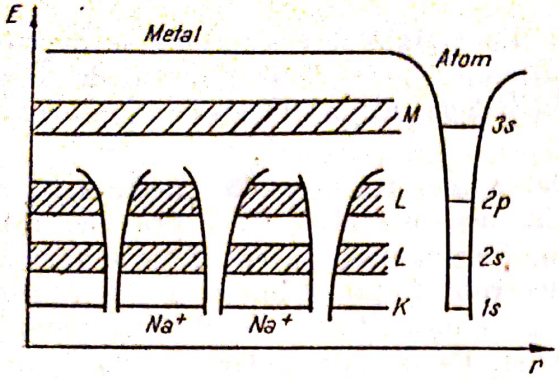


Fig. 3-32. Reţeaua metalică a sodiului.

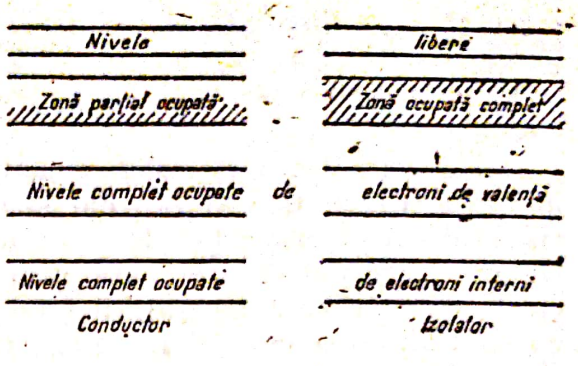


Fig. 3-33. Conductor şi izolator.

corespunzătoare electronilor interni ai atomilor şi banda corespunzătoare electronilor de valenţă, care se numeşte zonă de conducţie.

Pentru un metal alcalin, care are un electron de valenţă (s), zona de conducţie formată din n nivele va avea capacitate pentru $2n$ electroni, dintre care se ocupă abia jumătate. Un conductor, spre deosebire de un izolator, trebuie să conţină o zonă de conducţie incomplet ocupată (figura 3-33). La metalele cu mai mulţi electroni de valenţă, benzile devin late şi se produce o suprapunere a lor, de aceea chiar prin ocuparea benzii de conducţie cu electroni, devin disponibile benzile superioare. În cazul magneziului $(3s)^2$ chiar dacă se ocupă toate cele n nivele cu $2n$ electroni de valenţă, rămîne disponibilă banda corespunzătoare zonei $3p$ care este foarte apropiată de cea de valenţă. La elementele tranziţionale, se produce întrepătrunderea benzilor de valenţă cu energii foarte apropiate ($3d$ şi $4s$ în cazul cuprului metalic). Cu cît benzile de valenţă ale unui metal sînt mai largi şi cu cît ele se întrepătrund mai mult (întrepătrunderea fiind favorizată cînd razele atomice sînt mici) cu atît legătura dintre atomi în reţeaua metalică este mai strînsă, metalul este mai dur şi mai rezistent la solicitări mecanice.

Conductibilitatea electrică a metalelor este micşorată de orice dezordine ce apare în reţea, în primul rînd de impurităţile incluse. Însăşi vibraţia atomilor în jurul poziţiei de echilibru din reţea constituie o imperfecţiune a reţelei. De aceea cu creşterea temperaturii, conductibilitatea metalelor scade.

Energia necesară pentru a îndepărta un electron de pe supafaţa metalului (lucrul de extracţie) este mult mai mică decît energia de ionizare a atomului de metal în stare gazoasă. La Cu metalic, lucrul de extracţie este de 99 kcal/mol, faţă de energia de ionizare de 178 kcal/mol. Această comparaţie este o dovadă că electronii nu sînt smulşi din atomii singulari, ci din comunitatea de electroni ai reţelei cristaline.

P a u l i n g a dezvoltat o altă teorie a stării metalice bazată pe metoda legăturii de valenţă. Această metodă porneşte de la tipul de legătură covalentă şi introduce ulterior şi considerente de tip ionic.

După P a u l i n g în metal există rezonanţă de tip sincronizat ca în benzen (a), precum şi de tip nesincronizat (b) între structuri de tip covalent şi ionic, care în cazul litiului (pentru un număr de patru atomi) ar putea fi redate astfel:

$$\begin{array}{ccccc} \mathrm{Li{-}Li} & & \mathrm{Li} & \mathrm{Li} \\ & \leftrightarrow & | & | \\ \mathrm{Li{-}Li} & (a) & \mathrm{Li} & \mathrm{Li} \end{array} \qquad \begin{array}{ccccc} \mathrm{Li{-}Li} & & \mathrm{Li{-}Li^-} & \\ & \leftrightarrow & | & \\ \mathrm{Li{-}Li} & (b) & \mathrm{Li^+} & \mathrm{Li} \end{array}$$

Deci între atomii metalici se stabilesc legături de doi electroni, care se desfac și se refac în permanență, între diferitele perechi de atomi vecini din rețea. Legătura metalică se exercită între multe centre pozitive și electroni de valență relativ independenți. Ea nu este nici saturată, nici orientată, nici localizată. Metalul este un aranjament geometric de nuclee, într-un gaz de electroni liberi, plasați pe „orbitali metalici". P a u l i n g ajunge la concluzia că există totdeauna N structuri covalente în rezonanță cu N structuri ionice. Coeziunea metalului se datorește energiei de rezonanță mari, deoarece prin delocalizarea legăturii, se pot realiza un număr mare de structuri limită.

În sprijinul acestei teorii se poate arăta că energia de legătură a orbitalului metalic (38 kcal/atom g la litiu) determinată din căldura de sublimare a acestuia, este mai mare decît energia de legătură a orbitalului molecular în molecula Li_2 (13 kcal/atom g).

Faptul că legătura metalică nu este localizată, explică legarea simultană a unui atom de un mare număr de atomi vecini din rețeaua cristalină. Deoarece legăturile metalice nu sînt dirijate în spațiu, atomii adoptă organizările cele mai sărace în energie, care corespund structurii cristaline compacte.

În timp ce teoria benzilor explică bine conductibilitatea și proprietățile magnetice ale metalelor, teoria lui P a u l i n g explică stabilitatea și proprietățile mecanice ale acestora. Ambele teorii se folosesc complementar.

Mecanica cuantică a arătat că gazul electronic nu poate fi asimilat cu un gaz perfect monoatomic și că nu i se poate aplica statistica clasică, ci statistica lui F e r m i și D i r a c bazată pe principiul de excluziune a lui P a u l i. Chiar în stare fundamentală (la zero absolut) electronul are o energie medie de 130 ori mai mare decît cea de agitație termică, la temperatura ordinară, echivalînd cu energia de agitație termică la 39000°C. De aceea creșterile de temperatură n-au practic influență asupra energiei gazului electronic, care se află într-o stare de gaz „degenerat". Într-o asemenea stare se pot afla și alte gaze, dacă atomii sau moleculele lor au moment de spin total diferit de zero (deci se supun statisticii F e r m i), numai că în acest caz, starea de degenerare se atinge la temperaturi joase, masele atomice fiind mai mari decît ale electronilor.

Starea metalică se poate obține și la nemetale, la presiuni foarte mari (la 700000 atm. chiar hidrogenul poate forma rețele metalice). La aceste presiuni mari, o parte din electroni se rup, devenind liberi și realizînd astfel legături metalice.

Scanned with OKEN Scanner

4
METODE DE DETERMINARE A STRUCTURII MOLECULELOR

4.1. Röntgenografia și structura cristalelor

Pentru a putea descrie structura spațială a unei molecule trebuie cunoscute cîteva date: dimensiunile moleculei, distanțele interatomice, unghiurile de valență etc.

Considerații asupra structurilor moleculelor s-au făcut la descrierea legăturilor intermoleculare, arătîndu-se un mod de evaluare a razelor moleculelor din minimul energiei de interacție, corespunzător poziției de echilibru intermolecular.

Mai importante decît dimensiunile moleculelor sînt distanțele interatomice din molecule. În capitolul 3.3 s-a arătat că mecanica cuantică permite calculul distanțelor de echilibru între atomi în molecule corespunzătoare minimului de energie, deci maximului de stabilitate a sistemului. În cazul legăturii ionice sau metalice, problema se reduce la determinarea distanțelor dintre ioni, respectiv atomi de metal, în rețelele cristaline.

Spre deosebire de gaze și lichide, corpurile solide au formă și volum propriu. Particulele unei substanțe solide sînt strîns legate între ele prin forțe de coeziune mai mari decît la gaze și lichide. Starea de ordonare aproape perfectă a particulelor componente (atomi, ioni sau molecule) în tipare geometrice regulate contrastează cu starea de dezordine din lichide și gaze. În stare solidă substanțele se prezintă fie sub formă de cristale propriu-zise, posedînd forme geometrice vizibile macroscopic sau microscopic, fie ca agregate policristaline, cum sînt gheața, marmora și majoritatea metalelor, a căror structură cristalină se recunoaște doar cu raze X sau alte metode fizice.

Se cunosc și substanțe solide amorfe (fără formă) cum sînt sticlele și rășinile, ale căror particule componente se află într-o stare de dezordine avansată. Solidele amorfe sînt mai curînd lichide subrăcite, foarte vîscoase, ale căror particule nu au libertatea de mișcare a lichidelor, ci sînt înghețate în poziții întîmplătoare. Trecerea de la starea solidă la cea lichidă, se face pentru substanțele amorfe în mod progresiv, pe un interval larg de temperatură, spre deosebire de cristale, care au o temperatură de topire bine determinată.

Proprietățile fizice ale solidelor sînt dependente de structura și organizarea lor. Astfel substanțele amorfe sînt izotrope, avînd aceleași proprietăți în toate direcțiile, în timp ce cristalele (afară de cele cubice) sînt anizotrope. Caracterul vectorial al proprietăților fizice și chimice în cristale este consecința structurii ordonate a acestora.

Forma ordonată a cristalelor este la rîndul ei determinată de natura particulelor și a forțelor de atracție dintre ele. Ca urmare a organizării se formează rețele cristaline, ale căror noduri sînt ocupate de atomi, ioni sau molecule și care determină prin natura forțelor de interacție dintre ele, tipul de rețea: atomică, ionică, metalică și moleculară.

Scanned with OKEN Scanner

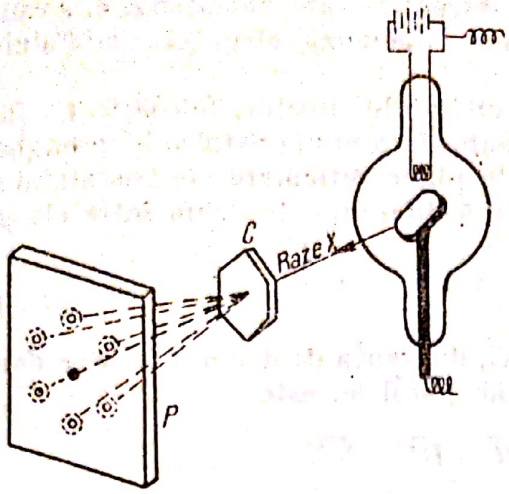


Fig. 4-1. Difracţia razelor X prin cristale — Metoda L a u e: C — cristal, P — placă fotografică.

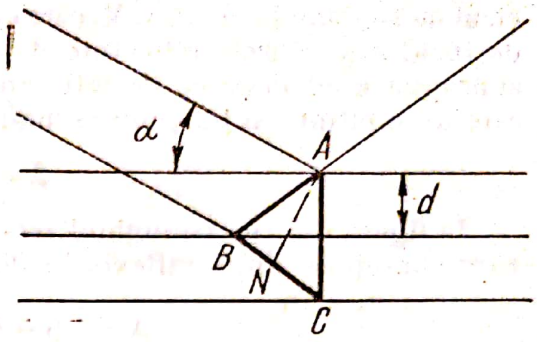


Fig. 4-2. Metoda B r a g g.

Alături de natura forţelor dintre nodurile reţelei, forma exterioară, simetria şi geometria cristalului este determinată şi de compoziţia chimică, dimensiunile particulelor şi principiile de organizare cristalină. Cu toate aceste probleme se ocupă cristalochimia.

Pentru studiul substanţelor în stare cristalină, metoda de investigaţie cea mai adecvată este röentgenografia.

M a x von L a u e (1912) sugerează ideea că razele X, la trecerea printr-un cristal, vor da naştere unui fenomen de difracţie, producînd pe o placă fotografică franje de interferenţă. Astfel s-a putut demonstra, atît natura ondulatorie a razelor X, cît şi structura discretă, ordonată a cristalelor. Verificarea experimentală a acestei idei a arătat că distanţele dintre particule în reţelele cristaline sînt de ordinul lui 10^{-10}m. Cercetarea structurii cristalelor cu razele X a stabilit simetria reţelei cristaline, determinînd parametrii ei, precum şi natura, respectiv locul particulelor materiale din reţea.

În acest scop se folosesc mai multe metode:

Metoda L a u e foloseşte un fascicul de raze X, delimitat cu ajutorul unor fante, care cade perpendicular pe un cristal C. În spatele cristalului,

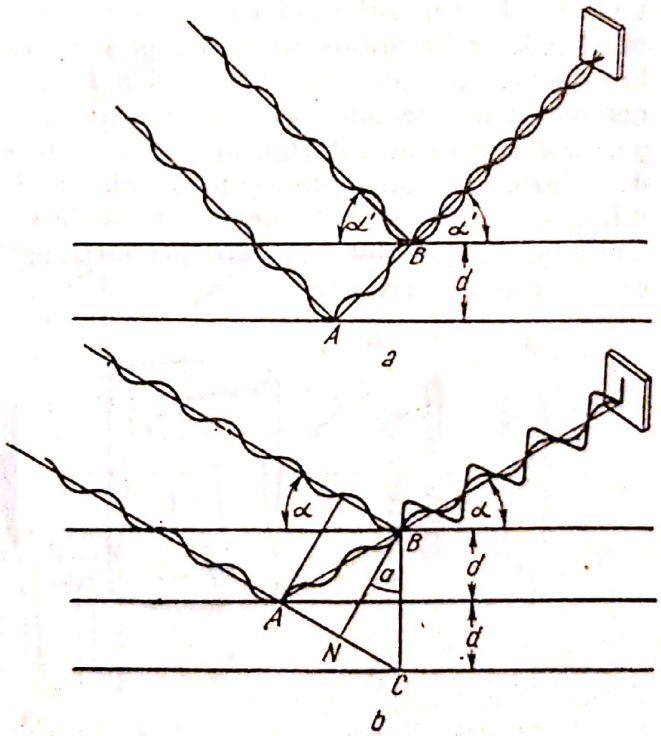


Fig. 4-3. Reflexia cu interferenţă a razelor X pe planele reticulare ale cristalului: a) cu scăderea intensităţii; b) cu creşterea intensităţii.

Scanned with OKEN Scanner

pe o placă fotografică, se obțin pete de difracție, care constituie diagrama Laue. Dispoziția punctelor pe diagramă sugerează structura cristalului (figura 4-1).

Metoda Bragg (1913) sau metoda cristalului rotitor, folosește un fascicul monocromatic de raze X, care cade pe suprafața unui cristal sub un unghi α de incidență. Razele reflectate de diferitele plane reticulare ale cristalului se suprapun dînd maxime de interferență, dacă diferența de drum între ele, Δ, este un multiplu al lungimii de undă:

$$\Delta = n \cdot \lambda \qquad (4-1)$$

În figura 4-2, în triunghiul isoscel ABC, diferența de drum între cele două raze suprapuse după reflexia la două plane paralele, este:

$$\Delta = \overline{AB} - \overline{BN} = \overline{BC} - \overline{BN} = \overline{NC}.$$

În triunghiul dreptunghic ANC, cateta $NC = AC \sin \alpha = 2d \sin \alpha$. De aici se deduce relația diferenței de drum între raze:

$$\Delta = n \cdot \lambda = 2d \sin \alpha \qquad (4-2)$$

numită relația lui Bragg, cu ajutorul căreia, cunoscînd unghiul α și lungimea de undă λ, se poate calcula constanta reticulară d. În figura 4-3 se observă reflexia cu interferență a razelor X, pe două plane reticulare, paralele ale cristalului, în cele două cazuri posibile: interferență cu stingerea radiației, sub unghiul α' (fig. *a*) și interferență cu intensificarea radiației sub unghiul α (fig. *b*).

Metoda lui Debye-Scherer (fig. 4-4, *a*) sau metoda pulberilor este mai avantajoasă deoarece nu necesită monocristale, ca primele două metode. În centrul unei camere cilindrice C cu un orificiu pentru intrarea razelor X, se introduce un tub T pe suprafața căruia s-au depus pulberi cristaline legate cu un liant amorf. Un film circular înconjură proba pe pereții camerei. Deoarece microcristalele au toate orientările posibile, reflexia razelor X produce franje de interferență, care se înregistrează pe film (*b*). Din diagrama de interferență se deduc constantele rețelei. În 1918 Debye a arătat că difracția razelor X este determinată de electronii atomilor și că intensitatea franjelor de interferență este proporțională cu numărul electronilor din nodurile rețelei cristaline.

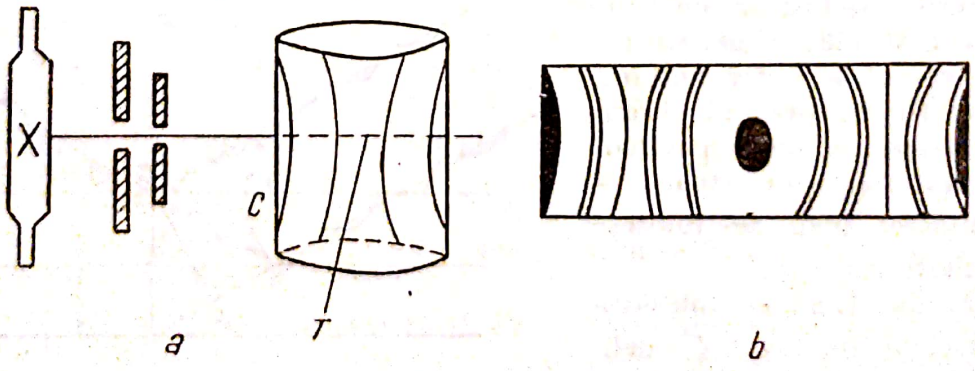


Fig. 4-4. Dispozitivul lui Debye—Scherrer (a): C — cameră cilindrică cu un orificiu pentru intrarea razelor X, T — tub pe care s-a depus pulberea cristalină; (b) film conținînd franjele de interferență.

Scanned with OKEN Scanner

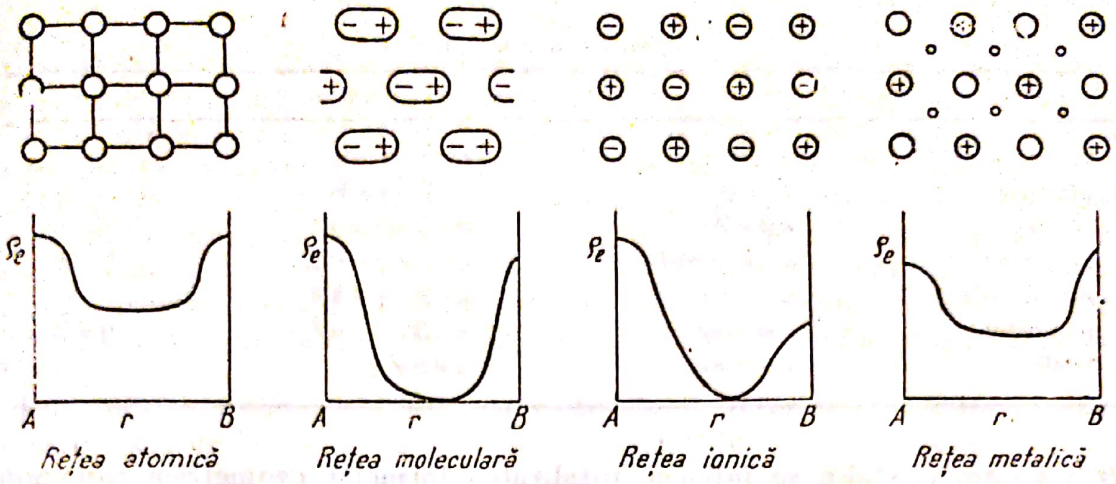


Fig. 4-5. Tipuri de rețele cristaline.

Determinarea densității norului electronic se face cu ajutorul analizei F o u r i e r, cînd se obțin diagrame care se aseamănă cu hărțile topografice. Calculîndu-se densitatea norului electronic în nodurile rețelei, s-a putut observa că acestea pot fi ocupate fie de ioni, fie de atomi sau molecule (diagrama permite calculul numărului de electroni din nod și de aici decizia dacă este vorba de ion, atom neutru sau molecule). Metoda permite chiar calculul densității de sarcină electrică ρ_e între nodurile rețelei cristaline. Figura 4-5 redă variația densității de sarcină ρ_e la cele patru tipuri de rețele cristaline.

4.1.1. Formele geometrice ale cristalelor

Criteriul geometric de clasificare a cristalelor ține seama de faptul că acestea sînt solide cu forme poliedrice delimitate prin fețe (planuri) care se întretaie în muchii, care la rîndul lor se întîlnesc în colțuri. Totalitatea formelor cristaline posibile se pot clasifica în funcție de elementele de simetrie pe care le posedă, în 32 de clase, care se pot grupa în 7 sisteme (figura 4-6).

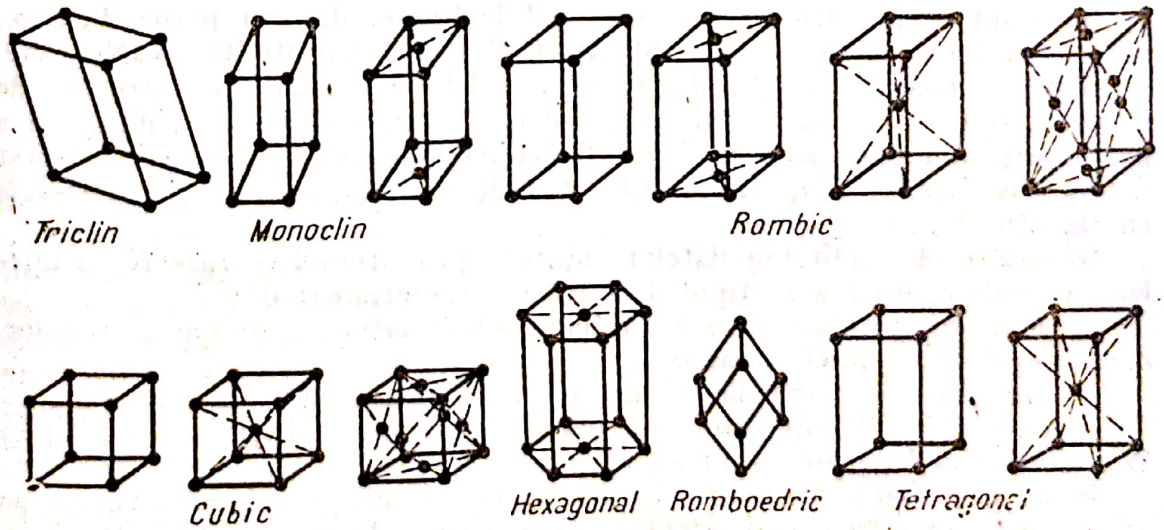


Fig. 4-6. Sistemele cristaline.

Scanned with OKEN Scanner

Unghiuri și axe de simetrie TABELUL 4–1

Sistem	Axe	Unghiuri	
cubic	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	
pătratic	$a=b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	
rombic	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90°$	
hexagonal	$a=b=c\neq d$	$\alpha=\beta=\gamma=120°$	$\delta=90°$
romboedric	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$	
monoclin	$a\neq b\neq c$	$\alpha=\beta=90°$	$\gamma\neq 90$
triclin	$a\neq b\neq c$	$\alpha\neq\beta\neq\gamma$	

Prin sistem cristalin se înțelege totalitatea formelor geometrice care pot fi deduse de la aceeași formă primitivă prin modificări de colțuri și muchii. Pentru caracterizarea unui sistem se urmăresc doi parametri: unghiurile dintre axele cristalografice (α, β și γ) și interceptele sau distanțele la care fețele cristalului taie axele de simetrie a, b, c (tabelul 4-1).

Sistemul cubic este cel mai bogat în elemente de simetrie și caracterizat de unghiurile $\alpha=\beta=\gamma=90°$ și interceptele $a=b=c$. În acest sistem cristalizează diamantul, NaCl, CaF_2, ZnS, FeS_2, iar dintre metale Cu, Fe, Ag, Pb.

Sistemul patratic sau tetragonal, are ca formă primitivă o prismă pătratică caracterizată prin intercepte $a=b\neq c$ și unghiuri $\alpha=\beta=\gamma=90°$. În acest sistem cristalizează Sn, TiO_2, SnO_2, CO_2, Cl_2.

Sistemul rombic are 3 axe perpendiculare cu toate interceptele diferite $a\neq b\neq c$ și unghiurile $\alpha=\beta=\gamma=90°$. În acest sistem cristalizează S, KNO_3, Na_2SO_4, $BaSO_4$ etc.

Sistemul monoclin are două din cele 3 axe, perpendiculare, iar a treia înclinată. Interceptele sînt diferite, iar unghiurile $\alpha=\beta=90°$ și $\gamma\neq 90°$. În sistemul monoclin cristalizează sulful, $CaSO_4\cdot 2H_2O$; Na_3AlF_6; $Na_2B_4O_7\cdot 10H_2O$; $FeSO_4\cdot 7H_2O$; $KClO_4$; zahărul etc.

Sistemul triclin are 3 axe, nici una la unghi drept și toate interceptele diferite: $\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ și $a\neq b\neq c$. În acest sistem cristalizează $CuSO_4\cdot 5H_2O$, $K_2Cr_2O_7$ etc.

Sistemul romboedric are 3 axe egal înclinate, dar nu perpendiculare, cu toate interceptele egale: As, Sb, Bi, $CaCO_3$ (calcita) $MgCO_3$, $NaNO_3$ etc.

Sistemul hexagonal spre deosebire de celelalte sisteme are patru axe de simetrie, trei în plan orizontal, egale între ele, formînd unghiuri de 60° și a patra perpendiculară pe plan ($\delta=90°$). Interceptele sînt $a=b=c\neq d$. În acest sistem cristalizează SiO_2, HgS, Al_2O_3, $CaCO_3$ (aragonita) și o serie de metale ca Mg, Zn etc.

Generalizînd totalitatea datelor obținute prin studiul cu raze X, al rețelelor cristaline, rezultă că tipul de rețea este determinat de:

— compoziția chimică a substanțelor, adică natura și numărul atomilor, moleculelor sau ionilor componenți;

— dimensiunile particulelor din nodurile rețelei și

— natura forțelor de interacție (covalente, electrovalente, van der Waals sau legături metalice).

În timp ce covalențele sînt dirijate în spațiu, electrovalențele bazate pe atracții electrostatice sînt neorientate, la fel cu forțele van der Waals și legăturile metalice. Din această cauză în rețelele atomice distribuția parti-

Scanned with OKEN Scanner

culelor se face respectînd unghiurile de valenţă, în celelalte tipuri se tinde la realizarea de structuri cu compactitate maximă. Compactitatea este influenţată de o serie de factori ca: numărul relativ al ionilor de diferite feluri, raportul razelor lor, iar în cazul reţelelor moleculare de forma şi mărimea moleculelor.

Pentru cazul particulelor de formă sferică, geometric se demonstrează că cele mai compacte structuri sînt reţeaua hexagonală şi cubică cu faţă centrată, în care o sferă este înconjurată de alte 12, ocuparea spaţiilor fiind de 74,05%. Această situaţie se întîlneşte la reţelele cristaline ale gazelor rare şi la majoritatea metalelor (legături van der Waals şi legături metalice).

Influenţa compoziţiei chimice asupra tipului de reţea şi a gradului de simetrie este dată de legea fundamentală a cristalochimiei, care spune că cu cît compoziţia chimică a unei substanţe este mai complexă, cu atît sistemul în care aceasta cristalizează va fi mai sărac în elemente de simetrie. De aceea metalele cristalizează în sistemul hexagonal şi cubic compact, compuşii binari A—B, în reţele cubice, cei ternari de tipul AB_2 în sistemul pătratic; KNO_3, $BaSO_4$ în sistemul rombic, iar Na_3AlF_6, $Na_2B_4O_7 \cdot 10\,H_2O$ în cel monoclin etc. Pe măsură ce compoziţia chimică se complică, sistemul de cristalizare este tot mai sărac în elemente de simetrie.

Dimensiunile particulelor (în cazul cînd raportul razelor este diferit de 1) influenţează foarte mult aranjamentul geometric, respectiv simetria cristalului. În tabelul 4-2 sînt redate cîteva aranjamente în funcţie de raportul razelor ionice.

Structuri determinate de raportul razelor TABELUL 4–2

raport r_c/r_a	0,155	0,225	0,414	0,732	
nr. coordinaţie	2	3	4	6	8
structura	liniară	triunghiulară	tetraedrică	octaedrică	cubică

4.1.2. Tipuri de reţele cristaline

4.1.2.1. *Reţelele atomice*

La reţelele atomice în noduri sînt aşezaţi atomi, legăturile dintre ei fiind covalente. În alcătuirea cristalului aranjarea atomilor trebuie să respecte unghiul de valenţă. Din acest motiv, reţelele atomice nu realizează cele mai compacte structuri. În cazul atomilor cu orbitali hibrizi, simetria cristalului este determinată de tipul de hibridizare. Astfel hibridizarea sp^3 conduce la structuri tetraedrice, în care se stabilesc legături σ cu unghiuri de 109°28. Aceste reţele se întîlnesc la diamant (figura 4-7), siliciu, germaniu (cenuşiu) ZnS, HgS, ZnO, BeO, AlN, precum şi la SiC. Toţi aceşti compuşi au o structură tetraedrică, indiferent că este vorba de elemente ca: C, Si, Ge,

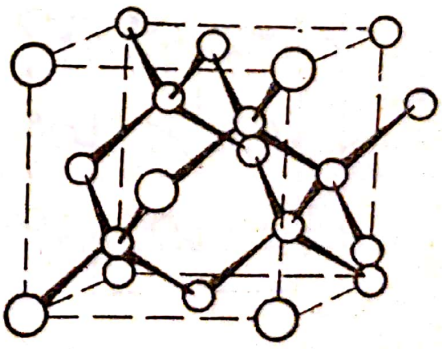


Fig. 4-7. Reţeaua diamantului.

Scanned with OKEN Scanner

sau combinații: ZnO, HgS, AlN, SiC. Suma electronilor de valență a celor două elemente vecine în rețea este 8 (4+4, 6+2, 5+3).

Rețelele atomice sînt cele mai stabile rețele cristaline, cu punte de topire înalte, cu cele mai ridicate durități și cele mai scăzute solubilități.
Nu întîmplător elementele care cristalizează în aceste tipuri de rețea se află la mijlocul sistemului periodic (grupa IV) sau în cazul combinațiilor sînt simetric depărtate de această grupă. Un caz interesant îl constituie metalele din grupa a II-a principală, care, cu excepția beriliului, formează combinații cu structură ionică. Be, Zn și Hg (care au un volum atomic redus) au proprietatea de a forma legături (cu O sau S) cu un puternic caracter covalent.

4.1.2.2. *Rețelele ionice*

În cazul acestor rețele nodurile reticulare sînt ocupate cu ioni de sarcini opuse, între care se exercită forțe de atracție coulombiene. Ca și cristalul atomic, cel ionic este un agregat macromolecular, în care pe orice porțiune se respectă neutralitatea electrică. În cadrul cristalelor ionice se deosebesc rețelele ionice simple și cele cu ioni complecși.

Cel mai simplu tip de rețea îl formează NaCl, în care nodurile rețelei sînt ocupate alternativ de ionii de Na^+ și Cl^-, fiecare din ei fiind înconjurați cu 6 ioni de semn opus. Cifra de coordinație 6 cu o distribuție spațială octaedrică se realizează în structura de cub față centrată (figura 4-8). Umplerea spațiului la rețele ionice, este o condiție cerută de caracterul radial al forțelor coulombiene, realizarea acestui deziderat depinde de raportul dimensiunilor ionilor.

În rețele similare cristalizează halogenurile alcaline (NaBr, NaI, KCl, KI, RbCl, RbI), halogenurile de argint (AgCl, AgBr), oxizii și sulfurile unor metale bivalente (MgO, CaO, CdO, CaS, PbS). Clorura de cesiu, CsCl, cristalizează în cuburi centrate intern (fig. 4-9) în care fiecare ion de Cs^+ este înconjurat de 8 ioni de Cl^- și invers (cifra de coordinație 8 fiind determinată de raportul diferit al razelor cationului și anionului). Rețele similare formează CsI, CsBr, RbF, TlCl, NH_4Cl, NH_4Br.

Pentru compuși ternari AB_2, este tipică rețeaua fluorinei CaF_2, în care în jurul fiecărui ion de Ca^{2+} sînt 8 ioni de F^-, iar fiecare ion de F^- este încon-

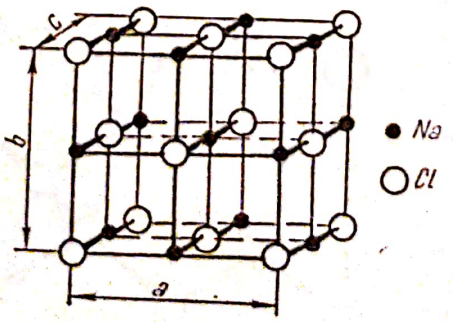


Fig. 4-8. Rețeaua NaCl.

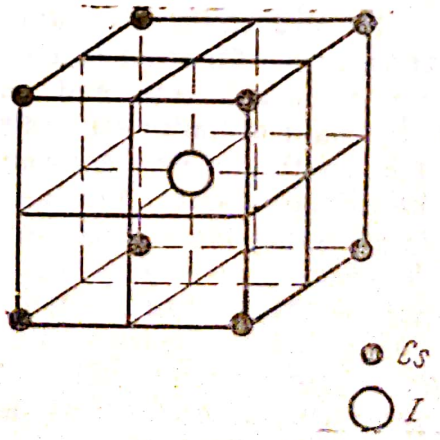


Fig. 4-9. Rețeaua CsI.

Scanned with OKEN Scanner

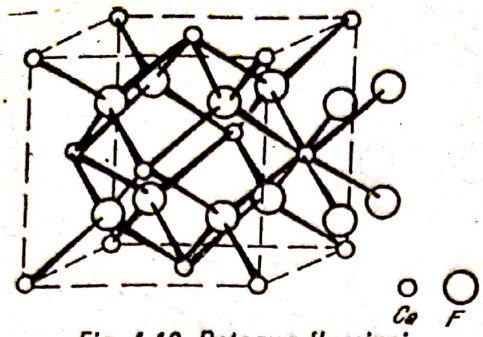


Fig. 4-10. Rețeaua fluorinei.

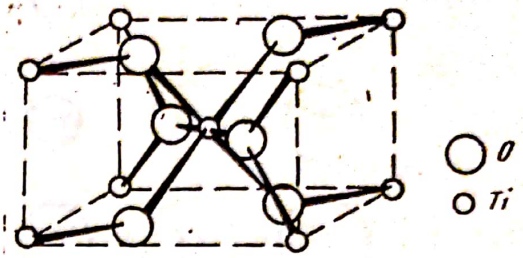


Fig. 4-11. Rețea de tip rutil.

jurat de 4 ioni de Ca^{2+} (figura 4-10). În rețele asemănătoare cristalizează CdF_2, SrF_2, BaF_2, CeO_2, Si_2S, Na_2S. O altă serie de compuși asemnători formează rețelele de tip rutil (TiO_2) în care cifra de coordinație pentru Ti^{4+} este 6 și pentru O^{2-} este 3 (figura 4-11). La fel cristalizează MgF_2, ZnF_2, MnO_2, PbO_2.

În nodurile rețelelor cristaline în afara ionilor monoatomici se pot găsi și ioni complecși. Ionii se atrag prin electrovalențe, în timp ce atomii care alcătuiesc ionii complecși sînt legați între ei prin covalențe. În rețeaua $CaSO_4$, ionii Ca^{2+} și ionii SO_4^{2-} formează o structură tetraedrică. Calcita ($CaCO_3$) cristalizează în sistemul romboedric, anionul CO_3^{2-} fiind plan, iar aragonita în sistemul hexagonal (figura 4-12).

În 1926 Goldschmidth, a determinat din masele specifice și volumele moleculare, pentru ionii O^{2-} și Cl^- razele de 1,4 Å și 1,36 Å. Cu ajutorul acestora, măsurîndu-se distanțele interioare în rețea s-au putut calcula razele unui mare număr de ioni. În tabelul 4-3 sînt date razele ionice calculate pentru o serie de ioni cu înveliș de 8 și 18 electroni, iar în figura 4-13 sînt reprezentate la scară, diametrele ionilor.

Din aceste date se pot trage următoarele concluzii generale:

— în perioade pentru ionii izoelectronici, raza scade progresiv cu creșterea numărului atomic;

— în grupe, raza ionilor cu aceeași sarcină crește odată cu creșterea numărului atomic;

— pentru ionii polivalenți, raza ionică scade cu creșterea sarcinii pozitive.

Dacă se compară razele ionice cu cele atomice ale aceluiași element, se constată că formarea ionilor negativi este însoțită de creșterea razei ionice, iar a celor pozitivi de scăderea ei.

Anionii, avînd volum mai mare decît cationii, sînt mai deformabili, cu atît mai mult cu cît volumul sau sarcina este mai mare. Cationii au putere deformantă cu atît mai mare cu cît sarcina este mai mare și volumul mai mic. Așa se explică trecerea de la compușii de tip ionic, halogenuri de argint, la compușii covalenți ai halogenurilor de mercur, ($HgCl_2$).

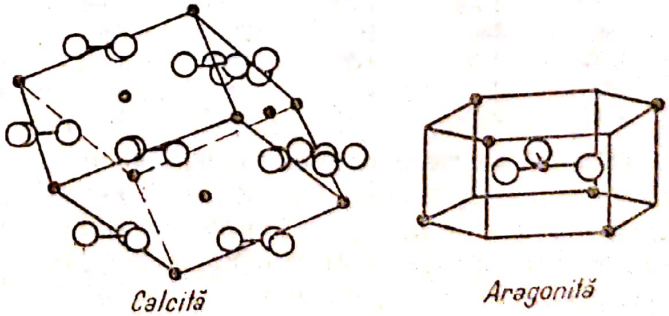


Fig. 4-12. Calcita și aragonita.

Scanned with OKEN Scanner

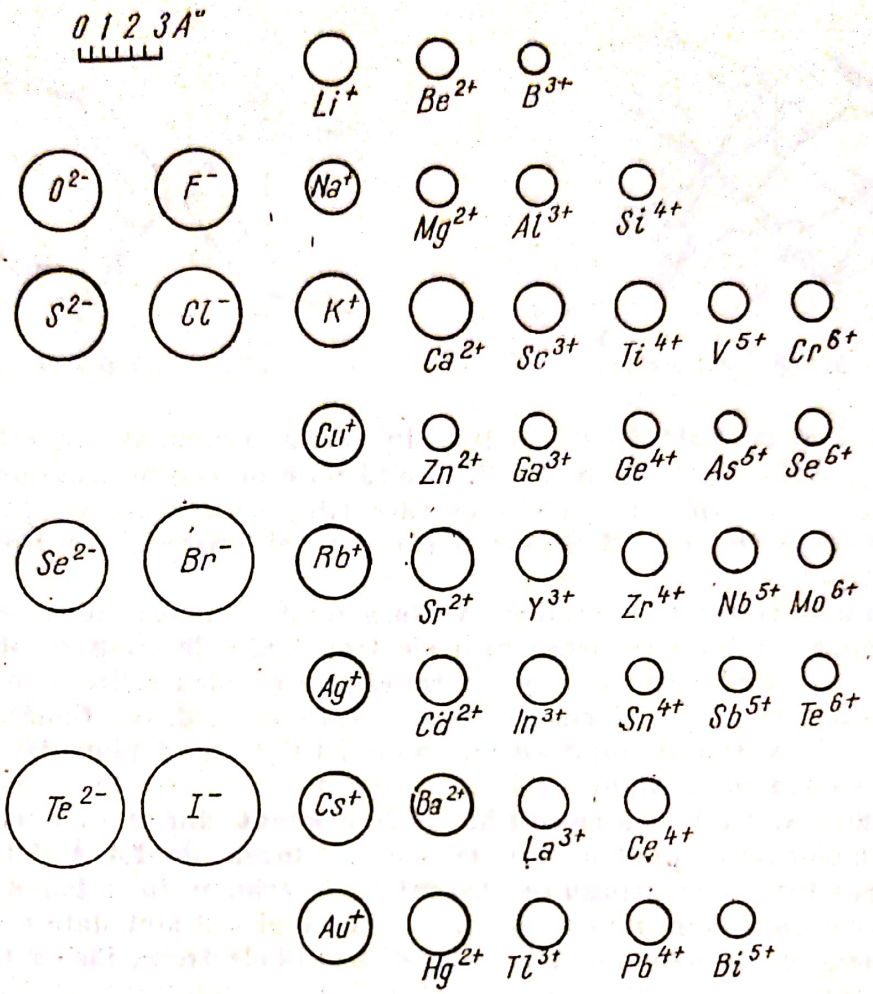


Fig. 4-13. Diametrele ionilor.

Raze ionice după Pauling (în Å). TABELUL 4–3

3⁻	2⁻	1⁻	1⁺	2⁺	3⁺	4⁺	5⁺	6⁺
Ioni cu înveliș de gaz rar (8 electroni în stratul exterior)								
		H	Li	Be	B			
		1,53	0,60	0,31	0,20			
N	O	F	Na	Mg	Al	Si		
1,7	1,4	1,36	0,95	0,65	0,5	0,41		
P	S	Cl	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
2,12	1,84	1,81	1,33	0,99	0,81	0,68	0,59	0,52
As	Se	Br	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
2,22	1,98	1,95	1,48	1,13	0,93	0,80	0,70	0,68
Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce		
2,45	2,21	2,16	1,69	1,35	1,15	1,01		
Cationi cu înveliș exterior de 18 electroni								
			Cu	Zn	Ga	Ge	As	
			0,96	0,74	0,62	0,53	0,47	
			Ag	Cd	In	Sn	Sb	
			1,26	0,97	0,81	0,71	0,62	
			Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
			1,37	1,1	0,95	0,84	0,74	

Scanned with OKEN Scanner

4.1.2.3. *Rețelele moleculare*

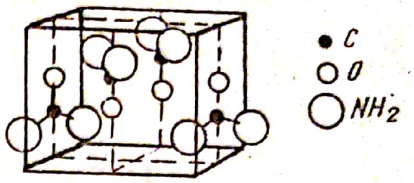


Fig. 4-14. Cristal de uree.

În nodurile acestor rețele se află molecule între care se exercită forțe slabe de tip V a n der W a a l s. Tăria forțelor depinde de caracterul polar sau nepolar al moleculelor. În cazul gazelor rare (sau al unor molecule nepolare) se exercită forțele slabe de dispersie. Gezele rare cristalizează în rețele cubice cu față centrată, în afară de heliu, care cristalizează în rețea hexagonală compactă. Halogenii și CO_2 cristalizează în prisme pătratice, având în nodurile rețelei, fie molecule de X_2, fie de CO_2 (în interiorul cărora se exercită forțe covalente). Aceste rețele au punct de topire scăzut și proprietăți mecanice reduse.

Majoritatea substanțelor organice cristalizează în rețele moleculare. În figura 4-14 este redată rețeaua ureei, legăturile între gruparea NH_2 a unei molecule și atomul de oxigen al moleculei vecine se fac prin punți de hidrogen. Röentgenografia nu permite de fapt punerea în evidență a atomilor de hidrogen, din cauza densității mici de electroni a acestora. De aceea în figură este indicată poziția grupelor $-NH_2$.

Apa formează în stare solidă o rețea moleculară, în care legăturile dintre molecule se stabilesc prin punți de hidrogen (figura 3-29). Fiecare atom de oxigen se află în centrul unui tetraedru neregulat, înconjurat de 4 atomi de hidrogen, 2 legați covalent, iar 2 prin punți de hidrogen. Tetraedrii sînt grupați cîte 6, de aceea fulgii de zăpadă au forme de steluțe cu 6 colțuri.

4.1.2.4. *Rețele mixte (stratificate)*

Se întîlnesc în practică și cristale cu rețele stratificate. Atomii sau grupările de atomi care compun straturile sînt legați parțial covalent, parțial ionic, iar legăturile între straturi sînt mai slabe, v a n der W a a l s sau legături de hidrogen.

Un asemenea caz îl prezintă grafitul, o altă formă cristalină sub care se poate prezenta elementul carbon, în afară de diamant. Rețeaua grafitului este compusă din planuri paralele de atomi de carbon. În aceste planuri, atomii ocupă colțurile unor hexagoane regulate cu latura de 1,41 Å. Fiecare atom are trei atomi vecini, iar legăturile interatomice formează unghiuri de 120°. Această aranjare plană implică o hibridizare sp^2 a carbonului. Orbitalii p nehibridizați și perpendiculari pe planul hexagonului formează un orbital π extins, care implică toți atomii de C dintr-un strat plan. Această structură explică conductibilitatea electrică a grafitului, paralelă cu planurile de atomi, precum și clivajul, deoarece planurile sînt legate între ele prin forțe slabe v a n der W a a l s (figura 4-15). Asemănător cu grafitul, nitrura de bor NB, formează cristale hexagonale. Nitrura de bor este izoelectronică cu carbonul, deoarece borul are un electron în minus și N unul în plus față de C. Substanța se topește la 3000°C, are o duritate mică și clivează ca și grafitul.

O structură interesantă prezintă rețelele silicaților, în care scheletul rețelei este alcătuit din atomi de Si și oxigen legați prin covalențe, având în ansamblu sarcină negativă. Cationii reținuți prin forțe electrostatice se așează în interstițiile rețelelor. Ionul silicat SiO_4^{4-} (figura 4-16) are o structură tetra-

Scanned with OKEN Scanner

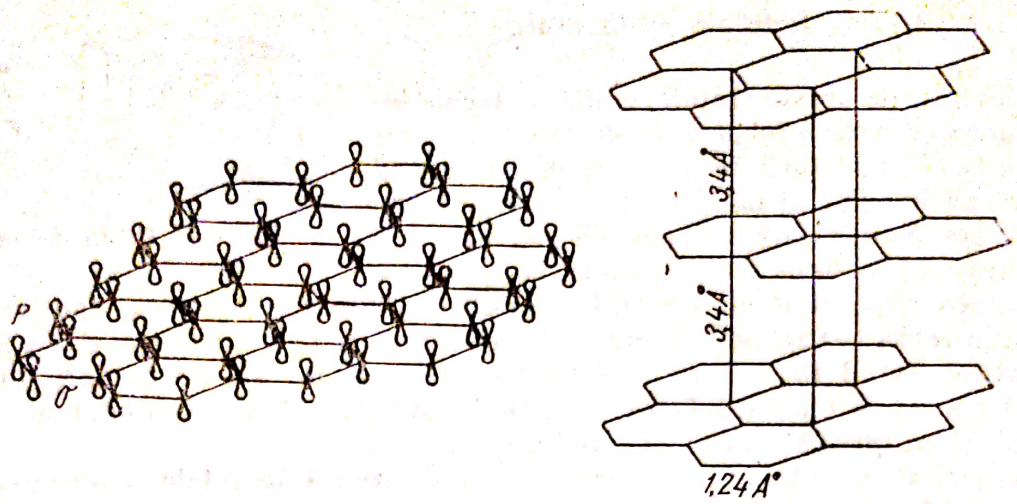


Fig. 4-15. Reţeaua cristalină a grafitului.

edrică, oxigenul fiind bivalent poate lega doi atomi de siliciu, alcătuind lanţuri simple sau duble de silicaţi (figura 4-17). Combinaţiile în care apar astfel de lanţuri vor avea un aspect fibros (azbestul). Dacă lanţurile se unesc în plan, se formează silicaţi cu structuri stratificate care clivează paralel cu planurile în care atomii se leagă covalent, deoarece între plane sînt legături ionice, mult mai slabe decît cele covalente (mica şi argilele).

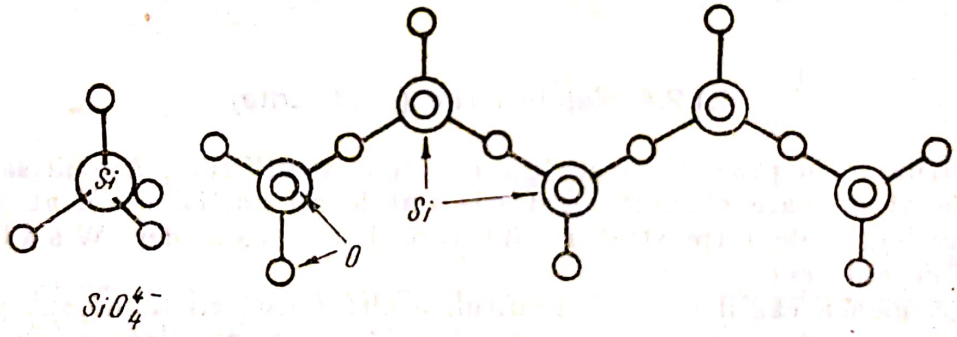


Fig. 4-16. Lanţ simplu de silicat.

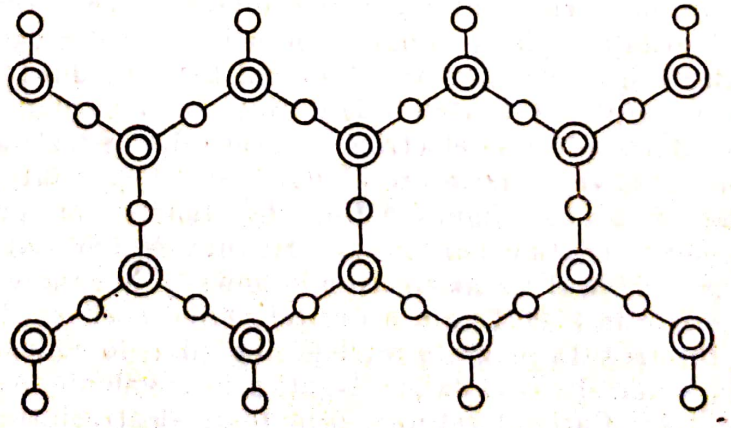


Fig. 4-17. Lanţ dublu de silicaţi.

Scanned with OKEN Scanner

4.1.2.5. *Rețele metalice*

În metale există o legătură de tip deosebit, care leagă între ele particulele componente ale rețelei. Dacă într-o legătură covalentă electronii sînt comuni ambilor atomi, în metale electronii de legătură sînt comuni tuturor atomilor din rețea. Delocalizarea electronilor imprimă o serie de proprietăți specifice rețelelor metalice.

Legătura metalică nefiind dirijată, aranjarea atomilor în rețea va corespunde în general maximei compactități, adică metalele vor cristaliza în rețea cubică cu fețe centrate (Ag, Cu, Pb, Pt, Al, Ni, Fe) sau în rețea hexagonală compactă (Be, Mg, Zn, Cd). Unele metale au o rețea cubică corp centrat: alcalinele, Ba, Te, Cr.

Maleabilitatea și ductilitatea metalelor este determinată de structura lor cristalină compactă, care prin contactul pe suprafețe mari dintre atomi, permite „curgerea" metalelor, micșorînd probabilitatea ruperii cristalului. Electronii liberi din rețea, realizează coeziunea acesteia, indiferent de pozițiile pe care le iau atomii în timpul prelucrării.

Sn alb care cristalizează în sistemul tetragonal necompact, este mai puțin ductil decît celelalte metale, avînd și o conductibilitate electrică inferioară.

Razele metalice (razele atomice ale metalelor) se definesc ca 1/2 din distanța interatomică în cristalele metalice cu structuri compacte.

Metalele alcaline (grupa I) au dintre toate metalele, razele cele mai mari, razele elementelor de la mijlocul celor trei serii de metale tranziționale (V—Ni în perioada 4-a, Nb—Pd în perioada 5-a și Ta—Pt în perioada 6-a) sînt mici și aproape constante. Urmează apoi în fiecare perioadă, o ușoară creștere a razei metalice (figura 4-18).

Razele atomice oglindesc tăria forțelor de coeziune dintre atomi, care la rîndul lor sînt determinate de popularea cu electroni a benzii de valență. Banda de valență conține un electron pentru fiecare atom la metalele alcaline și cîte 2 electroni la cele alcalino-pămîntoase. La metalele din primele trei grupe, banda de valență rezultă din contopirea de orbitali *s* și *p*. La elementele

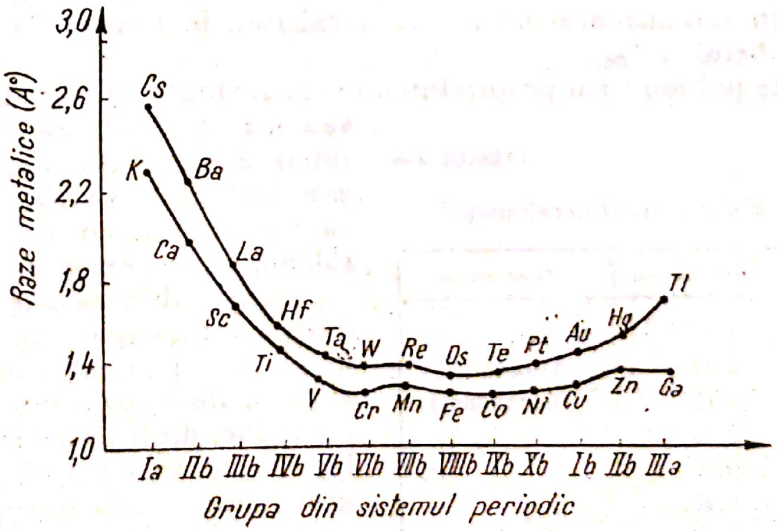


Fig. 4-18. Variația razelor metalice cu poziția elementului în sistemul periodic.

Scanned with OKEN Scanner

tranziționale contribuie la banda de valență și orbitalii *d*, de aceea aici se întîlnesc cele mai mici raze, corespunzătoare celor mai mari forțe de coeziune. La elementele de la sfîrșitul perioadelor, orbitalii *d* fiind în mare măsură ocupați, numărul electronilor disponibili pentru banda de valență devine mic. De aceea la aceste metale forțele de coeziune sînt mici și razele metalice cresc. Densitățile și punctele de topire sînt o consecință imediată a razelor atomice și forțelor de coeziune. Astfel metalele cu volume atomice mari (din extreme) vor avea densități și puncte de topire joase, în timp ce metalele tranziționale (de la mijloc) prezintă densități mari și puncte de topire înalte.

4.1.3. Izomorfism—polimorfism

Proprietatea unor substanțe chimice, cu compoziție chimică asemănătoare, de a cristaliza în forme cristaline identice, se numește izomorfism. După Mitscherlich (1918) sînt izomorfe acele substanțe care pot forma soluții solide (cristale mixte) în orice proporție, datorită structurii chimice analoage. Substanțe ca $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7\,H_2O$, $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ sînt izomorfe. Substanțe cum sînt calcita $CaCO_3$ sau $NaNO_3$, sînt izomorfe, deși nu sînt înrudite chimic. Toate seriile izomorfe au același tip de rețea, ionii componenți se pot substitui reciproc, fără a se modifica simetria rețelei (razele ionilor sînt apropiate). O altă serie izomorfă o constituie $KMnO_4$, $KClO_4$ și $BaSO_4$, în care raza cationilor este apropiată deși au valențe diferite. Anionii, la fel, au structuri tetraedrice apropiate.

În afară de analogia chimică, pentru ca substanțele să fie izomorfe, trebuie ca dimensiunile particulelor să fie apropiate și tipul de rețea să fie identic (legătura să fie tot ionică sau covalentă). Astfel KCl și KBr care formează cristale mixte între ele nu se pot substitui în PbS, deși au același tip de rețea cristalină, deoarece în PbS legăturile chimice au caracter parțial covalent, în timp ce primele sînt tipic ionice.

Influența dimensiunilor componenților se poate observa la izomorfismul carbonaților de calciu, stronțiu, bariu, plumb, fier, mangan, zinc, mercur, care cristalizează în rețeaua aragonitei sau a calcitei, în funcție de dimensiunea cationului (tabelul 4-4).

Se numește polimorfism proprietatea unei substanțe de a cristaliza în două sau mai multe forme cristaline cu rețele diferite. Un caz de dimorfism este întîlnit la $CaCO_3$, sau la ZnS, care poate cristaliza în rețea cubică (blenda) sau hexagonală (wurtzita).

La cristalizarea unei substanțe ia naștere forma cea mai bogată în energie (cea mai puțin stabilă). Astfel HgS poate exista sub două forme cristaline, dintre care cea mai stabilă este cinabrul (roșie). Forma neagră ia naștere prin precipitarea sărurilor de Hg^{2+} în mediu acid cu S^{2-}. La încălzire forma neagră trece încet în forma roșie.

TABELUL 4–4

Izomorfism și dimorfism la carbonați.

Formula	Raza cationului (în Å)	Tipul rețelei
$BaCO_3$	1,35	
$PbCO_3$	1,32	Aragonita
$SrCO_3$	1,13	(hexagonal)
$CaCO_3$	0,99	
$MnCO_3$	0,83	
$FeCO_3$	0,75	
$ZnCO_3$	0,74	Calcita
$MgCO_3$	0,65	(romboedric)

Scanned with OKEN Scanner

În cazul substanţelor simple, polimorfismul se mai numeşte alotropie. Cazuri de alotropie prezintă O_2 şi O_3 (ozonul), sulful monoclin şi rombic, grafitul şi diamantul, fosforul alb şi roşu etc.

Transformarea unei forme polimorfe în alta se face sub influenţa temperaturii. Cînd forma nestabilă trece ireversibil în cea stabilă, este cazul monotropiei, iar cînd fiecare formă are un domeniu de temperatură propriu, transformările fiind reversibile, este vorba de enantiotropie.

4.2. Electronografia şi structura moleculelor

Metoda lui Debye-Scherrer se poate extinde şi la gaze, obţinîndu-se informaţii asupra poziţiei atomilor în moleculă. Din cauza timpului lung de expunere cerut de metoda röentgenografică, ea este rar întrebuinţată la gaze şi vapori.

O utilizare mai largă are difracţia electronilor — electronografia — deoarece intensităţile difuzate sînt atît de puternice, încît ajung timpuri de expunere de ordinul secundelor. Dispozitivul experimental este schiţat în figura 4-19, unde *F* este sursa de electroni accelerați de o tensiune ajutătoare *V*, *S* este sursa vaporilor de studiat, iar *P*, placa fotografică pentru înregistrare. În cazul unei diferenţe de potenţial de 10 000 V, lungimea undelor de Broglie este de cca 1 Å.

În cazul difracţiei cu electroni, acţiunea difuzantă o au nucleele atomice, spre deosebire de razele *X*, care sînt difuzate de electroni; de aceea cele două metode sînt complementare.

Studiindu-se legăturile covalente de un tip dat la combinaţii diferite, s-a găsit că lungimea lor rămîne aproape invariabilă pentru aceeaşi pereche de atomi. Astfel lungimea legăturii simple C—C din combinaţiile alifatice este practic neschimbată şi egală cu distanţa C—C din reţeaua diamantului (1,54 Å). De aceea se spune că diamantul este prototipul combinaţiilor alifatice. Tot constante sînt lungimile legăturilor simple C—H (1,09 Å); C—O (1,4 Å); C—N (1,47 Å); C—Cl (1,77 Å) etc.

S-a mai constatat că lungimea unei legături heteronucleare A—B este media aritmetică a distanţelor din moleculele homeonucleare A—A şi B—B. Astfel distanţa C—C, fiind 1,54 Å, iar distanţa Si—Si din reţeaua cristalină a Si de 2,34 Å, media aritmetică a acestor valori este 1,94 Å, în timp ce prin röentgenografie s-a găsit distanţa C—Si de 1,92 Å, în carbura de siliciu.

Aceste regularităţi sugerează ideea că distanţele interatomice sînt aditive, atomii de o anumită specie aduc întotdeauna aceeaşi contribuţie. Ei se comportă ca nişte sfere rigide puse în contact, aşa că distanţa între centrele lor este egală cu suma razelor. Razele acestor sfere ipotetice se numesc raze covalente şi se păstrează relativ neschimbate pentru acelaşi element, angajat în diferite combinaţii, dacă felul legăturii nu se schimbă.

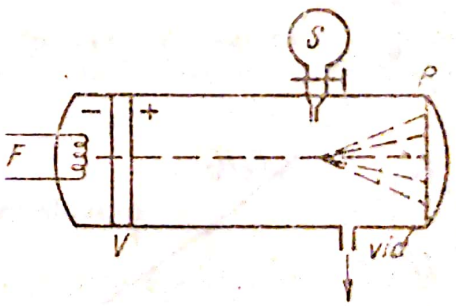


Fig. 4-19. Difracţia electronilor: F — *sursă de electroni accelerați,* S — *sursa vaporilor substanţei de studiat,* P — *placă fotografică.*

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 4–5

Raze covalente (în Å).

H:0,31	C:0,77	N:0,74	O:0,74	F:0,72
	Si:1,17	P:1,10	S:1,04	Cl:0,99
		As:1,21	Se:1,17	Br:1,14
				I:1,33

TABELUL 4–6

Legături interatomice (în Å).

Legătura	C—C	C—N	C—O	N—N
Simplă	1,54	1,47	1,43	1,40
Dublă	1,33	1,28	1,21	1,24
Triplă	1,20	1,15		1,10

Asemenea regularităţi se întîlnesc şi în cazul legăturilor multiple izolate, cu observaţia că dublele legături sînt mai scurte decît cele simple, iar cele triple mai scurte decît cele duble. În tabelul 4-5 sînt date cîteva raze covalente, iar în tabelul 4-6 lungimea unor legături interatomice.

Dacă se compară distanţa interatomică experimentală din molecula de CO (1,13 Å) cu valoarea indicată în tabel pentru dubla legătură carbonilică (determinată în aldehide şi cetone), se constată că prima este mult mai mică. Acest fapt se explică prin contribuţia triplei legături în molecula de CO. În molecula C_2, care există la temperaturi înalte, distanţa măsurată de 1,31 Å corespunde mulţumitor cu ipoteza unei duble legături C=C.

În cazul CO_2 distanţa (determinată experimental) C=O, de 1,15 Å, este mai mică decît distanţa C=O din cetone şi aldehide (1,21 Å), ceea ce pledează pentru o delocalizare a electronilor şi deci a unei structuri de rezonanţă de tipul:

$$\ddot{O}=C=\ddot{O} \leftrightarrow :\ddot{O}-C\equiv O^{+} \leftrightarrow :\ddot{O}^{+}\equiv C-\ddot{O}:$$

O anomalie interesantă o prezintă molecula de hidrazină H_2N-NH_2, în care distanţa N—N este de 1,46 Å, mai mare decît valoarea calculată din razele covalente, de 1,4 Å şi probabil cauzată de respingerea dintre perechile de electroni neparticipanţi ai celor doi atomi de azot vecini.

Prin electronografie a fot confirmată structura moleculelor de H_2O, NH_3, CH_4, SF_6 şi altele.

La dubla legătură conjugată se constată o scurtare a legăturilor simple intercalate. Legătura simplă capătă un caracter parţial de legătură dublă, aşa încît diferenţa între legăturile vecine se atenuează. În molecula benzenului legăturile s-au egalizat, ajungînd la valoarea de 1,39 Å (legătura din molecula de C_6H_6 are un caracter de 50% legătură dublă).

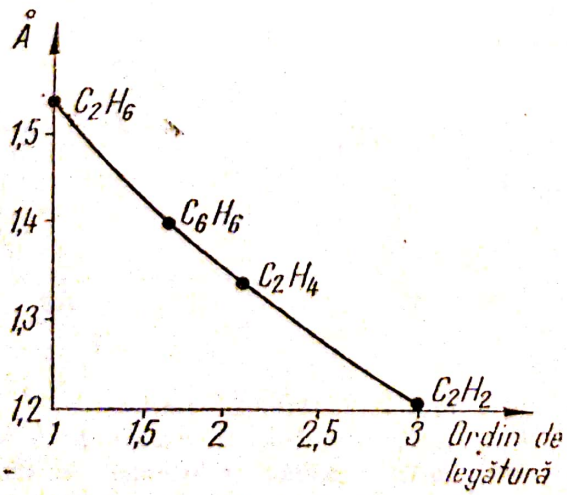


Fig. 4-20. Ordinul legăturii C–C.

Dacă se reprezintă distanţele interatomice C—C în funcţie de ordinul legăturii (simplă, dublă, triplă) se observă că benzenul se află între etan şi etenă, avînd un ordin de cca 1,6 (figura 4-20).

Şi combinaţiile tipic ionice (sărurile) prezintă o aditivitate a distanţelor, astfel că şi aici se poate vorbi de anumite raze ionice carac-

Scanned with OKEN Scanner

teristice. Razele ionice diferă desigur de razele atomice ale aceluiaşi element. Cum ionii există de fapt numai în reţele cristaline de tip ionic, razele ionice se determină prin metoda röentgenografică (cum s-a arătat la capitolul 4.1).

4.3. Polarizaţia şi refracţia moleculară

Substanţele chimice introduse în cîmpuri electrice, pot suferi două feluri de procese, în funcţie de structura moleculelor lor: conductibilitatea şi polarizaţia.

Dacă moleculele sînt formate din particule cu sarcini electrice de semn opus, acestea sub influenţa cîmpului electric se pun în mişcare dînd naştere fenomenului de conductibilitate.

Dacă substanţele sînt neconductoare sau dielectrice, sarcinile nefiind mobile, moleculele suferă fenomenul de polarizaţie. Acest fenomen constă în interacţiunea complexă dintre cîmpul electric şi moleculele dielectricului şi este de două feluri:

— Polarizaţia de deplasare, pe care o suferă toate substanţele indiferent dacă moleculele lor sînt polare sau nepolare, constă în separarea sarcinilor electrice din interiorul moleculei sub influenţa cîmpului electric. În urma acestui proces de deplasare, *centrele de greutate ale sarcinilor de semne opuse nu mai coincid, moleculele devenind dipoli.*

Momentul dipolului indus μ_i este proporţional cu intensitatea cîmpului inductor E:

$$\mu_i = \alpha E \qquad (4-3)$$

Coeficientul de proporţionalitate α măsoară deformabilitatea electrică a moleculei şi se numeşte polarizabilitate. În electrostatică se demonstrează că pentru o sferă metalică de rază r, polarizabilitatea este egală cu cubul razei:

$$\alpha = r^3 \qquad (4-4)$$

În cazul moleculelor polare, care posedă deja un dipol electric permanent, se produce în plus şi o orientare a dipolilor moleculari, în direcţia cîmpului. În lipsa cîmpului electric, dipolii fiind dezordonaţi, rezultanta lor este nulă, în prezenţa cîmpului ei se orientează, acest fenomen fiind esenţa polarizaţiei de orientare.

Există unele substanţe cristaline care în cîmp electric suferă un fenomen de polarizaţie excesiv de mare, de exemplu sarea Seignette. Fenomenul a fost numit feroelectricitate.

4.3.1. Polarizaţia de deplasare

Aspectul macroscopic al polarizaţiei de deplasare era cunoscut din fizica clasică, dar el poate fi bine înţeles numai făcînd legătura cu mărimile microscopice, caracteristice moleculelor.

Dacă între armăturile unui condensator plan, de intensitate a cîmpului E se introduce o lamă de dielectric, moleculele acestuia se polarizează. Sarcina

Scanned with OKEN Scanner

apărută pe unitatea de suprafață liberă reprezintă intensitatea de polarizare, notată cu p. Dacă ne referim la unitatea de volum, p reprezintă concomitent densitatea superficială de sarcină indusă și momentul indus în unitatea de volum.

Între polarizația p și cîmpul electric E, există corelația:

$$p=\chi E \tag{4—5}$$

unde χ — este susceptibilitatea dielectrică a substanței respective.

Se știe din electrostatică că intensitatea cîmpului creat de sarcinile induse, de densitate p, este $4\pi p$.

Efectul total al cîmpului exterior E și al cîmpului creat de sarcinile de densitate p, va fi:

$$D=E+4\pi p \tag{4—6}$$

Înlocuind valoarea lui p din (4—5), se obține:

$$D=E+4\pi E\chi=E(1+4\pi\chi)=\varepsilon E \tag{4—7}$$

Mărimea $\varepsilon=1+4\pi\chi$ se numește constantă dielectrică a mediului respectiv. Relațiile între ε, χ și p sînt:

$$\chi=\frac{\varepsilon-1}{4\pi} \quad \text{și} \quad p=\frac{\varepsilon-1}{4\pi}E \tag{4—8}$$

Deci măsurîndu-se constanta dielectrică a substanțelor ε și cunoscîndu-se cîmpul E, se poate calcula polarizarea p și susceptibilitatea dielectrică χ.

S-a observat că pentru fiecare substanță, constanta dielectrică este dată de raportul dintre cîmpurile D și E. Pentru vid, prin definiție, constanta dielectrică are valoarea 1, la gaze este supraunitară, iar la corpurile condensate este mult mai mare decît unitatea. Pentru determinarea constantelor dielectrice a diferitelor medii, se măsoară capacitatea unui condensator, avînd între plăcile lui o lamă de dielectric, în comparație cu o lamă de vid. Capacitatea condensatorului este direct proporțională cu constanta dielectrică a mediului. Pentru două medii diferite avem raportul:

$$\frac{c_1}{c_2}=\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} \tag{4—9}$$

În cazul particular al vidului, relația (4—9) devine:

$$\frac{c}{c_0}=\varepsilon \tag{4—10}$$

Legătura între parametrul macroscopic ε și cel microscopic referitor la caracteristicile moleculelor, se face ținînd cont că polarizarea p este dată de suma momentelor induse μ_i, pentru toate moleculele din unitatea de volum:

$$p=n\mu_i \tag{4—11}$$

unde n este numărul moleculelor din unitatea de volum, iar

$$\mu_i=\alpha E' \tag{4—12}$$

în care E' este cîmpul local, care se datorește atît cîmpului exterior E, cît și celui creat de moleculele polarizate, care înconjură molecula în discuție. Deci:

$$E'=E+\lambda p \tag{4—13}$$

Scanned with OKEN Scanner

unde λ, pentru moleculele considerate sferice, are valoarea:

$$\lambda=\frac{4\pi}{3}\text{(într-un mediu izotrop)}$$

Deci momentul indus al moleculei este (ținînd cont de relația 4—13)

$$\mu_i=\alpha E'=\alpha\left(E+\frac{4\pi}{3}p\right)=\alpha E\left(1+\frac{\varepsilon-1}{3}\right)=\alpha E\frac{\varepsilon+2}{3} \qquad (4-14)$$

iar momentul unității de volum p, va fi:

$$p=n\mu_i=n\alpha E\frac{\varepsilon+2}{3} \qquad (4-15)$$

Pe de altă parte din (4—8) se știe că mărimea p este:

$$p=\frac{\varepsilon-1}{4\pi}E=n\alpha E\frac{\varepsilon+2}{3} \qquad (4-16)$$

respectiv:

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}=\frac{4\pi n\alpha}{3} \qquad (4-17)$$

Dacă se trece la un mol de substanță, se obține polarizația moleculară P:

$$P=\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho}=\frac{4\pi\mathfrak{N}\alpha}{3} \qquad (4-18)$$

unde $\mathfrak{N}$ este numărul lui Avogadro și ρ densitatea substanței.

Această ecuație ne dă polarizația moleculară și a fost obținută în secolul trecut de Clausius și Mosotti. Ea stabilește legătura între parametrul macroscopic al dielectricului (ε) și parametrul microscopic molecular ($\alpha=r^3$) al substanțelor nepolare. Deși formula este veche, determinările arată că α este de ordinul lui 10^{-24} cm^3, adică al dimensiunilor moleculare.

În concluzie, polarizația de deplasare: $P_d=\frac{4\pi r^3}{3}\mathfrak{N}$ măsoară volumul propriu al moleculelor dintr-un mol, în timp ce volumul molar V, indică atît volumul total ocupat de molecule, cît și spațiile intermoleculare.

Polarizația de deplasare, se compune din două contribuții: una adusă de norul electronic care se deformează în cîmp, P_e și alta determinată de deplasarea atomilor care compun molecula, P_a, adică:

$$P_d=P_e+P_a \qquad (4-19)$$

Dintre acestea, polarizația electronică este mult mai importantă decît cea atomică. Dacă constanta dielectrică s-a măsurat în cîmp electric constant polarizația moleculară calculată, include atît polarizația de deplasare, cît și cea de orientare a moleculelor polare. Același lucru se întîmplă și dacă se folosesc cîmpuri alternative de joasă frecvență.

În cîmp electric de înaltă frecvență, inerția dipolilor moleculari, nu permite urmărirea alternanței cîmpului, astfel încît contribuția polarizației de orientare se pierde, determinîndu-se în acest caz numai polarizația de deplasare. Este cazul frecvențelor de microunde și de infraroșii.

Scanned with OKEN Scanner

4.3.1.1. *Refracția molară*

În domeniul luminii vizibile, frecvențele fiind cuprinse între $4 \cdot 10 - 7 \cdot 10^{14}$Hz, se micșorează și mai mult polarizația moleculară. Dacă se utilizează lumina infraroșie, se obține polarizația de deplasare totală $P_e + P_a$. Dacă se utilizează lumină vizibilă, inerția atomilor împiedică deplasarea lor după alternanțele cîmpului, astfel că polarizația de deplasare se reduce numai la cea electronică.

Din teoria electromagnetică a luminii se știe că indicele de refracție n al unei substanțe, este legat de constanta dielectrică prin relația: $\varepsilon = n^2$, deoarece cu cît este mai polarizabilă molecula. cu atît cîmpul indus se opune mai pronunțat celui inductor, astfel că mediul opune o rezistență mai mare la transmisia undei luminoase ($n = c/v$, unde v este viteza luminii în substanța respectivă).

Înlocuind valoarea lui ε în formula (4—18) se obține relația refracției moleculare:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} = P_d \qquad (4-20)$$

care se mai numește și relația Lorentz-Lorenz. Această formulă permite ca prin măsurarea indicelui de refracție al razei luminoase în domeniul vizibil și infraroșu, să se poată calcula separat polarizația de deplasare electronică și atomică.

Refracția molară este și ea o măsură pentru volumul propriu al moleculelor, care nu trebuie să se schimbe cu starea de agregare. În tabelul 4-7 sînt date refracțiile molare la cîteva lichide uzuale (în cm^3). Diferența între refracția molară a apei lichide (3,71 cm^3) și volumul ei molar (18 cm^3) arată mărimea spațiilor intermoleculare.

Refracția molară este aditivă, adică se calculează pentru amestecuri, însumînd contribuția fiecărui component. Pentru un amestec binar format din n_1 moli de component 1 și n_2 moli de component 2, este valabilă relația:

$$(n_1 + n_2) R_{1.2} = n_1 R_1 + n_2 R_2 \qquad (4-21)$$

sau

$$R_{1.2} = \frac{n_1}{n_1 + n_2} R_1 + \frac{n_2}{n_1 + n_2} R_2 = x_1 R_1 + x_2 R_2$$

unde x_1 și x_2 sînt fracțiile molare ale celor doi componenți;

R_1 și R_2 sînt refracțiile molare ale acestora; iar

$R_{1.2}$ este refracția medie a unui mol de amestec.

Se folosește uneori în practică refracția specifică, raportată la un gram de substanță și definită de relația:

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \qquad (4-22)$$

ρ este densitatea.

TABELUL 4–7

Refracții molare (în cm^3).

Substanța	R_g	R_1
H_2O	3,74	3,71
NH_3	5,60	5,54
CO_2	6,74	6,78
CH_3OH	8,24	8,23
C_2H_5OH	13,03	12,72

Scanned with OKEN Scanner

Între refracția molară și cea specifică este relația:

$$R = M \cdot r \cdot \qquad (4\text{-}23)$$

Și refracția specifică este aditivă la un amestec:

$$r_{1,2}(m_1 + m_2) = r_1 m_1 + r_2 m_2 \qquad (4-24)$$

unde m_1 și m_2 sînt masele celor doi componenți.

Aditivitatea refracției molare se referă la faptul că ea se compune aditiv din refracțiile atomilor componenți ai moleculei (pentru anumite clase de combinații). Deoarece combinarea chimică schimbă structura stratului electronic de valență, ea modifică și polarizabilitatea moleculei. Între polarizabilitatea α și refracția molară R, fiind relația:

$$\frac{4\pi\mathcal{N}\alpha}{3} = R \qquad (4-25)$$

rezultă că și refracția molară e influențată de procesul combinării. Dacă ne referim la substanțe cu același tip de legătură, refracția molară își păstrează caracterul aditiv.

Măsurîndu-se indicele de refracție, se poate calcula R, refracția molară și din aceasta, parametrul $\alpha = r^3$. Prin această metodă se obțin pentru diverse substanțe razele moleculare, în bună concordanță cu cele măsurate prin alte metode fizico-chimice.

4.3.1.2. *Refracția compușilor covalenți*

Aditivitatea refracției molare se verifică cel mai bine la substanțele organice. Astfel făcînd diferența refracțiilor molare ale unei serii de omologi (de la CH_4 la C_6H_{14}) se obține pentru gruparea metilen: $R_{CH_2} = 4{,}62$ cm³. Dacă din valoarea refracției molare a hexanului: $R_{C_6H_{14}} = 29{,}92$ cm³ se scade refracția a 6 grupe CH_2, se obține refracția atomilor de hidrogen: $R_H = 1{,}1$ cm³. Cu ajutorul ei se poate calcula refracția atomului de carbon:

$$R_C = 2{,}42 \text{ cm}^3.$$

În tabelul 4-8 sînt date cîteva refracții atomice.

Cercetările au arătat că refracția atomică depinde de felul legăturii ato-

TABELUL 4–8

Refracții atomice (în cm³).

C	2,42
H	1,1
Cl	5,97
O (carbonilic)	2,21
O (eteric)	1,64
O (hidroxilic)	1,52
N (amină primară)	2,32
N (amină secundară)	2,5
N (amină terțiară)	2,84
Legătură dublă	1,73
Legătură triplă	2,40

TABELUL 4–9

Refracțiile unor legături (în cm³).

Legătura	R
C—H	1,67
C—C	1,29
C=C	4,17
C≡C	5,87
C—F	1,45
C—Cl	6,51
C—O eter	1,54
C=O	3,32
C=O cetonă	3,49

Scanned with OKEN Scanner

mului respectiv. Pentru funcţii organice diferite, se iau refracţii atomice diferite, care completează aditivitatea refracţiei molare cu aşa numitele incremente ale diferitelor legături. De aceea refracţia molară calculată teoretic şi comparată cu cea determinată experimental, din indici de refracţie, ne dă informaţii asupra legăturilor existente în molecula respectivă.

În tabelul 4-9 sînt date refracţiile unor legături. Aceasta înseamnă că refracţia molară nu este numai o proprietate aditivă, ci şi constitutivă, dînd indicaţii asupra structurii diverselor molecule. Cînd moleculele posedă duble legături conjugate, refracţia molară prezintă o exaltare caracteristică.

Pentru forma cetonică a esterului $C_2H_5-COOC_2H_5$, se calculează $R_1=31{,}57$ cm^3, pentru cea enolică: $R_2=32{,}62$ cm^3, iar valoarea experimentală (din n) este: $R=32$ cm^3, arătînd că este vorba de o tautomerie ceto-enolică.

Refracţia molară a jucat un mare rol în dezvoltarea chimiei organice clasice, fiind una din primele metode fizico-chimice de determinare a structurii moleculare.

Azi ea prezintă un interes mai redus, deoarece există o serie de alte metode mai moderne şi precise, de determinare structurală.

4.3.1.3. *Refracţia ionică*

Se poate vorbi despre o anumită aditivitate a refracţiei molare şi la combinaţii de tip ionic, refracţia molară a sării (în soluţie) fiind dată de suma refracţiei ionilor componenţi.

Experienţa ne dă numai refracţia molară a combinaţiei, rămînînd ca prin determinări sistematice la serii de ioni, să se stabilească contribuţia acestora.

Deoarece deformabilitatea electrică a indivizilor chimici este proporţională cu polarizabilitatea, respectiv refracţia R, Fayans a stabilit o serie de regularităţi.

— Ionii omologi sînt cu atît mai deformabili cu cît sînt mai voluminoşi:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+; \qquad F^- < Cl^- < Br^- < I^-$$

— Deformabilitatea ionilor izoelectronici creşte cu sarcina negativă:

$$O^{2-} > F^- > Na^+ > Mg^{2+} > Al^{3+}$$

Anionii fiind mai voluminoşi sînt mai deformabili decît cationii care sînt mai mici. La rîndul ei acţiunea de polarizare (de deformare) este inversă cu polarizabilitatea: ionii polarizabili au acţiunea de deformare mică şi invers. Cationii cu valenţă mare şi volum mic au cea mai mare putere de deformare.

Ionul de H^+ are o situaţie specială, fiind punctiform, el pătrunde adînc în învelişul electronic al anionului. De aceea distanţa H—Cl este de 1,27 Å, în timp ce raza clorului este 1,81 Å. Acest efect de polarizare, micşorează valoarea diplomomentului, legătura devenind covalentă cu prepondernţă. În cazul acizilor halogenaţi, raportînd valoarea dipolmomentului obţinut experimental, la cea calculată în ipoteza existenţei sarcinilor opuse la distanţa d, se poate afla procentajul de legătură ionică (la HCl este de 17%).

Din cauza polarizaţiei mutuale, ionii pot exista separat numai în stare solidă sau lichidă. În molecule izolate, acţiunea lor reciprocă, dă legăturii un caracter covalent cu atît mai mare, cu cît diferenţa de electronegativitate este mai mică. În stare gazoasă nu există legătură ionică veritabilă.

Scanned with OKEN Scanner

În ipoteza unei structuri ionice a moleculei de CO_2 ($C^{4+}+2\,O^{2-}$) suma refracţiilor ionice: $0{,}0034+2\cdot 9{,}88=19{,}76$ cm³ este cu mult mai mare, decît refracţia molară, determinată experimental (6,71 cm³), care coincide cu cea calculată pe baza aditivităţii refracţiilor atomice ($2{,}42+4{,}42=6{,}84$ cm³).

Din optică se ştie că între culoare şi refracţie există un paralelism. Dacă se consideră sărurile unui cation puternic deformant (metal de tranziţie) se constată intensificarea culorii odată cu creşterea deformabilităţii anionului. De aceea în seria AgCl, AgBr, AgI, culoarea se intensifică. Afirmaţia este valabilă şi pentru halogenurile Cu^{+}, Hg^{2+}, Bi^{3+}, Pb^{2+} etc. În general iodurile sînt mai colorate decît clorurile.

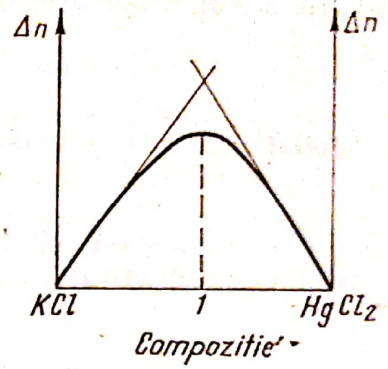


Fig. 4-21. Variaţia indicelui de refracţie la amestecuri de $HgCl_2$ –KCl în soluţie.

Proprietatea de aditivitate a refracţiei se poate extinde cu anumite precauţii şi la indicele de refracţie al unei soluţii. Aceasta permite ca prin metoda refractometrică să se urmărească formarea unor combinaţii complexe. Metoda se bazează pe determinarea abaterilor de la aditivitate a indicilor de refracţie n, pe care le prezintă soluţiile unor amestecuri de electroliţi, de la valorile calculate pe baza legii aditivităţii. Dacă se urmăreşte variaţia indicelui de refracţie într-o serie de amestecuri continue de doi parteneri şi se compară cu valorile calculate ale acestuia (în ipoteza aditivităţii) se poate determina raportul de combinare şi stabilitatea complexului format (Metoda G. Spacu — I. Murgulescu; E. Popper — H. Bednar). În figura 4-21 este redată variaţia indicelui de refracţie la amestecuri de $HgCl_2$—KCl (în soluţie). Se observă că abaterea de la aditivitate Δn este maximă pentru raportul de 1:1. Din diferenţa între maximul abaterii şi intersecţia tangentelor la curbă se poate calcula constanta de stabilitate a complexului format.

4.3.2. Polarizaţia de orientare

Substanţele care au în moleculă un dipol permanent, vor suferi în cîmp electric, pe lîngă polarizaţia de deplasare P_d şi o polarizaţie de orientare P_0, a cărei teorie a fost dată de Debye.

Sub influenţa cîmpului E, momentul dipolar permanent μ al moleculei, va tinde să se orienteze paralel cu liniile de forţă ale cîmpului, dar această tendinţă este împiedicată de agitaţia termică a moleculelor, care tinde să restabilească haosul.

Proiecţia momentului μ pe direcţia liniilor de forţă ale cîmpului E, este dată de relaţia:

$$\mu_x=\frac{\mu^2 E}{3KT} \qquad (4-26)$$

unde K este constanta lui Boltzman

Valoarea proiecţiei μ_x se calculează într-un mod similar cu cel indicat pentru proiecţia momentului magnetic, în capitolul (4.4.2) la pagina 175.

La proiecţia momentului permanent μ_x, se adaugă momentul indus μ_i în molecula polară de către cîmpul E, după cum s-a arătat la capitolul (4.3) şi în

Scanned with OKEN Scanner

relația(4—3). Momentul total în direcția cîmpului, va fi deci:

$$\mu_t = \mu_i + \mu_x = E\left(\alpha + \frac{\mu^2}{3KT}\right). \qquad (4-27)$$

Relația (4—27) se mai poate scrie și sub forma:

$$\mu_t = E(\alpha + \alpha') \qquad (4-28)$$

ca și cînd prezența dipolului permanent μ, ar duce la mărirea polarizabilității moleculei, cu cantitatea:

$$\alpha' = \mu^2/3\,KT \qquad (4-29)$$

Dacă se reia demonstrația făcută la polarizarea de deplasare și se ține cont de mărirea polarizabilității moleculei datorită momentului μ, se obține pentru polarizația totală:

$$P = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi\mathfrak{N}\alpha}{3} + \frac{4\pi\mathfrak{N}}{3}\frac{\mu^2}{3KT} = P_d + P_0 \qquad (4-30)$$

Primul termen al sumei reprezintă polarizația de deplasare P_d, iar al doilea, cea de orientare P_0, ambele contribuie la polarizația totală și implicit la valoarea constantei ε. Formula (4—30) se mai poate scrie prescurtat:

$$P = A + \frac{B}{T} \qquad (4-31)$$

unde: $A = \frac{4\pi\mathfrak{N}\alpha}{3} = P_d$; $\qquad B = \frac{4\pi\mathfrak{N}\mu^2}{9K}$

Se observă că formula lui Debye se reduce în cazul substanțelor nepolare ($\mu=0$) la formula lui Clausius și Mosotti.

Formula polarizației totale a fost verificată experimental, reprezentînd grafic P (calculat prin intermediul lui ε și ρ) în funcție de $1/T$ (figura 4-22). Se obțin astfel drepte paralele cu axa absciselor pentru moleculele nepolare și drepte cu pantă pozitivă pentru cele polare.

Din valoarea pantei B se poate calcula momentul dipolar permanent:

$$\mu = \sqrt{\frac{9KB}{4\pi\mathfrak{N}}} \qquad (4-32)$$

iar din valoarea ordonatei la origine: $A = P_d$ se calculează parametrul α.

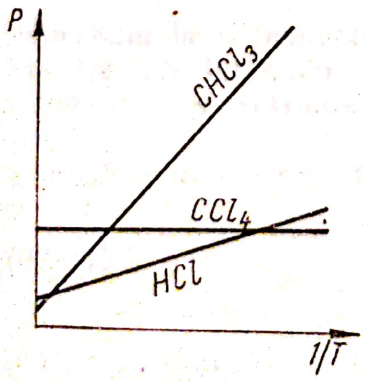


Fig. 4-22. Variația polarizației cu temperatura în cazul unor molecule polare și nepolare.

Momentul dipolar permanent se mai poate obține și prin calcul din valoarea polarizației de orientare P_0. Pentru aceasta se evaluează polarizația totală P_t, prin intermediul lui ε și pe de altă parte polarizația de deplasare $P_d = R$, prin intermediul indicelui de refracție n (în infraroșu). Diferența între acestea este:

$$P_0 = P_t - P_d = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\frac{M}{\rho} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4\pi\mathfrak{N}}{3}\frac{\mu^2}{3KT} \qquad (4-33)$$

Din valoarea lui P_0 se poate calcula momentul permanent μ. Această mărime se definește ca produsul între sarcina unui pol (e) și distanța între sarcini d: $\mu = ed$. Unitatea de moment dipolar este

Scanned with OKEN Scanner

debye-ul (D) care are dimensiunile:

$$1\ D = 10^{-18}\ \text{u.e.s. cm} = 10^{-29}\ \text{C.m.}$$

În moleculele diatomice homeonucleare, distribuția densității de sarcină este simetrică, de aceea moleculele nu au moment dipolar. Moleculele formate din atomi diferiți, au norul electronic deplasat spre atomul cel mai electronegativ și deci prezintă o polaritate diferită de zero. Se poate deci vorbi despre o polaritate a legăturii chimice. Dacă molecula este perfect simetrică (adică centrul sarcinilor pozitive coincide cu cel al sarcinilor negative) chiar dacă este formată din atomi diferiți, ea va avea o polaritate nulă. Acest comportament se explică prin faptul că momentul dipolar este o mărime vectorială și pentru o moleculă cu mai multe legături se însumează vectorial. Moleculele nesimetrice au moment dipolar μ diferit de zero, care se marchează fie prin sarcini parțiale, fie printr-o săgeată orientată spre cel mai electronegativ element.

$$H^{+\delta} - Cl^{-\delta} \text{ sau } H \rightarrow Cl$$

Prin intermediul polarizației moleculare se poate determina momentul dipolar al moleculelor μ. Pe de altă parte cunoscîndu-se distanțele interatomice A—B se poate calcula un moment dipolar în ipoteza unei structuri ionice a moleculei. Raportul între momentul determinat experimental și cel calculat, ne dă procentul de legătură ionică din moleculă. În cazul HCl raportul $\mu_{ex}/\mu_{calc} = 1/6$, ceea ce arată un procentaj de 17% legătură ionică, restul fiind legătură covalentă. Această cale duce la rezultate comparabile cu calculul procentajului de legătură ionică din diferența de electronegativități redată în capitolul (3.1).

În molecula de H_2O unghiul de valență între cele două legături O—H este 104,5° iar μ determinat experimental este 1,842 D. Ținînd cont că între momentul total μ și cele parțiale este relația:

$$\mu^2 = \mu_1^2 + \mu_2^2 + 2\,\mu_1\mu_2 \cos\theta = \mu_x^2(2 + 2\cos\theta) = 2\,\mu_x^2(1 + \cos\theta) \qquad (4-34)$$

unde μ_x este momentul legăturii O—H și $\theta = 104{,}5°$, se găsește că $\mu_x = 1{,}15$ D. Pe această cale s-au determinat multe momente de legătură în diferite molecule:

H—N	H—O	H—S	C—N	C—O	C—Cl	C=O
1,3 D	1,5 D	0,7 D	1 D	1,2 D	1,9 D	2,7 D

Cu aceste date se pot evalua momente dipolare globale la o serie de molecule complexe, dacă se cunoaște geometria lor.

Lipsa momentelor dipolare la moleculele de CO_2, S_2C, CH_4, BF_3, CCl_4, arată simetria acestor molecule, în timp ce prezența lui ($\mu \neq 0$) la O_3, SO_2, NH_3, CH_3Cl, arată forma angulară, piramidală, sau tetraedrică, nesimetrică a acestora. În tabelul 4-10 sînt date cîteva momente dipolare, exprimate în Debye.

TABELUL 4-10

Momente dipolare (în D).

Substanță	μ în D
CO	0,12
N_2O	0,17
H_2O	1,84
NH_3	1,47
SO_2	1,63
HF	1,91
HCl	1,03

Scanned with OKEN Scanner

Prin urmare momentul dipolar dă indicaţii asupra gradului de covalenţă sau electrovalenţă a legăturii chimice, precum şi asupra distribuţiei spaţiale în cadrul moleculei.

Pentru legăturile ionice pure, valoarea dipolmomentului este mai mare de 5 D, dovadă a scindării complete în ioni.

În cadrul substanţelor organice se constată că aproape toţi alcoolii au acelaşi moment dipolar, ceea ce se explică prin contribuţia polară a grupei OH, deoarece hidrocarburile de plecare sînt nepolare. Aceeaşi constatare se face şi la alte funcţiuni organice: acizi, derivaţi halogenaţi, nitroderivaţi, amine etc. Dacă se calculează polaritatea legăturii C—H în hidrocarburi saturate sau nesaturate, se constată că ea este diferită, în funcţie de tipul de hibridizare.

Legătura C—H în:	metan	etenă	acetilenă
Hibridizarea carbonului	sp^3	sp^2	sp
μ (în Debye)	0,3	0,6	1

Cu cît contribuţia orbitalului *s* este mai mare în hibridizare, cu atît atomul atrage mai puternic electronii de legătură, el devenind mai electronegativ.

Moleculele benzenului, plane şi perfect simetrice sînt nepolare. Derivaţii benzenului însă, conţinînd atomi străini, au momente dipolare diferite de zero. Excepţie fac derivaţii disubstituiţi în poziţia para, la care momentele dipolare ale legăturilor se anulează reciproc. Pentru cei trei derivaţi disubstituiţi ai benzenului (o, m, p) dinitrobenzen compunînd vectorial momentele legăturilor C—NO_2, şi ţinînd cont de unghiurile formate între ele (60°, 120° şi 180°) se găsesc pentru momentele rezultante respective, valorile:

$$\mu_0^2=\mu_1^2+\mu_2^2+2\,\mu_1\mu_2\cos 60°=\mu_1^2+\mu_2^2+\mu_1\mu_2 \quad \text{sau} \quad \mu_0=\sqrt{3}\,\mu_1 \qquad (4-35)$$

$$\mu_m^2=\mu_1^2+\mu_2^2+2\,\mu_1\mu_2\cos 120°=\mu_1^2+\mu_2^2-\mu_1\mu_2 \quad \text{sau} \quad \mu_m=\mu_1 \qquad (4-36)$$

$$\mu_p^2=\mu_1-\mu_2=0 \qquad (4-37)$$

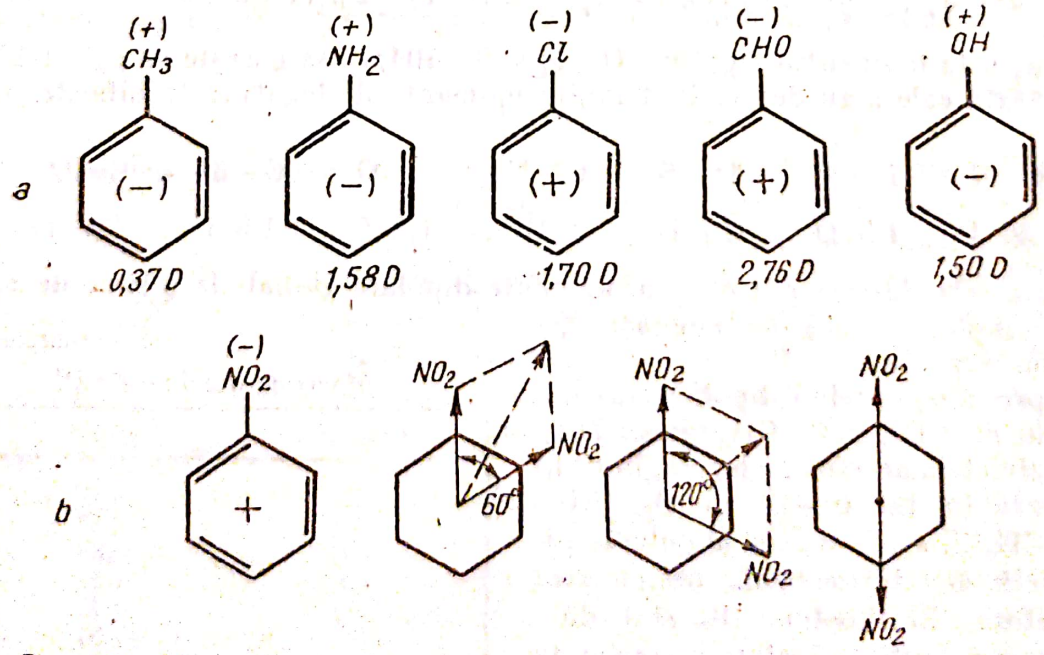
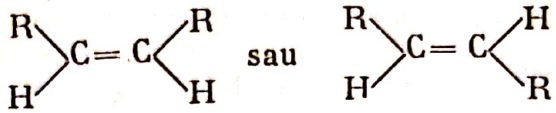


Fig. 4-23. Momente dipolare ale unor derivaţi ai benzenului: a) influenţa naturii substituentului; b) influenţa poziţiei substituentului.

Scanned with OKEN Scanner

Determinările experimentale au confirmat valorile calculate pe baza cuplajului vectorial. În figura 4-23 sînt prezentate cîteva momente dipolare la unii derivaţi ai benzenului. În seria *a*) se poate observa rolul substituentului, iar în seria *b*) influenţa poziţiei substituenţilor asupra mărimii momentului dipolar.

În cazul compuşilor organici cu dublă legătură, rotaţia liberă în jurul legăturii C=C fiind împiedicată, apare fenomenul de izomerie cis-trans:



O situaţie interesantă o prezintă unii derivaţi disubstituiţi ai nucleului benzenic în poziţia para. Astfel la hidrochinonă ($\mu \neq 0$) nu se compensează contribuţiile celor doi hidroxili, deoarece valenţele OH nu sînt orientate axial faţă de nucleul benzenic, în schimb la dinitrobenzen, momentul $\mu = 0$, arată că datorită fenomenului de rezonanţă, grupările nitro sînt simetrice.

Polaritatea moleculelor este o problemă importantă atît în stare solidă, cît şi în soluţie. Dizolvarea cristalelor ionice este favorizată de solvenţii cu caracter polar. Orientarea moleculelor dipolare ale solventului în jurul ionilor din soluţie, constituie fenomenul de solvatare, respectiv hidratare în cazul soluţiilor apoase.

Legăturile dintre unii ioni şi moleculele solventului sînt atît de puternice, încît la separarea din soluţie aceştia reţin un număr de molecule de solvent, în cristal (hidraţi, amoniacaţi etc.).

Însuşi procesul de dizolvare depinde de reciprocitatea interacţiilor dintre moleculele solventului şi ale dizolvatului (care în ultimă instanţă depind de polaritatea acestor molecule).

4.4. Proprietăţile magnetice ale moleculelor

Strînsa legătură care există între proprietăţile magnetice şi constituţia atomului sau moleculei, explică comportarea moleculelor în cîmpuri magnetice. Din punct de vedere magnetic există corpuri feromagnetice, paramagnetice şi diamagnetice.

Substanţele feromagnetice sînt puternic magnetizate în cîmpul magnetic şi menţin o parte din magnetizare şi după dispariţia cîmpului. Spunem că magnetizarea indusă este pozitivă, substanţa este atrasă şi concentrează liniile de forţă ale cîmpului. Feromagnetismul este o proprietate a anumitor substanţe, solide, cristalizate.

Substanţele paramagnetice se magnetizează tot pozitiv, dar de un milion de ori mai puţin decît cele feromagnetice, şi pierd magnetizarea la dispariţia cîmpului. În cîmp magnetic atît substanţele para cît şi cele feromagnetice, se orientează paralel cu cîmpul (figura 4-24, *a*).

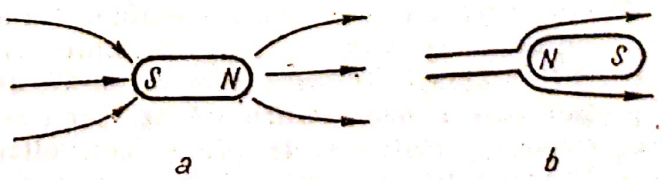


Fig. 4-24. Substanţe paramagnetice (a) şi diamagnetice (b).

Substanţele diamagnetice se magnetizează negativ şi dis-

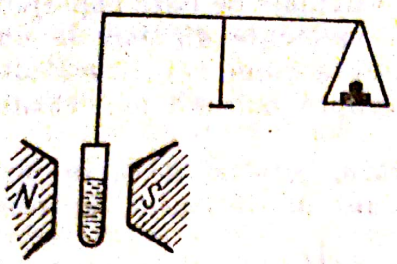


Fig. 4-25. Balanță magnetică.

persează liniile de forță ale cîmpluui (figura 4-24, *b*), de aceea ele sînt respinse de cîmpul magnetic, spre regiunea densității minime a liniilor de forță. Diamagnetismul este o proprietate generală a materiei.

S t e r n și G e r l a c h (1921) au arătat prin devierea fasciculelor de atomi în cîmpuri magnetice, că aceștia au moment magnetic. W r e d a și E s t e r m a n n (1928) au stabilit că și moleculele sînt deviate în cîmpuri magnetice, deci și ele au un moment magnetic.

Magnetizarea substanțelor para sau diamagnetice este proporțională cu intensitatea cîmpului magnetic (H):

$$I = \chi H \qquad (4-38)$$

unde χ este susceptibilitatea magnetică (pe gram), pozitivă la substanțele para și feromagnetice și negativă la cele diamagnetice.

Susceptibilitatea magnetică a substanțelor se determină experimental cu ajutorul balanței magnetice a lui G o u y (figura 4-25). Eprubeta cu proba de cercetat este suspendată între polii unui electromagnet de formă tronconică cu ajutorul unui fir atîrnat de talerul unei balanțe. Ea va fi atrasă, sau respinsă și pentru restabilirea echilibrului, trebuie adăugate sau luate greutăți de pe talerul balanței. Se măsoară astfel forța de interacțiune magnetică și din valoarea ei se calculează susceptibilitatea χ (pozitivă sau negativă după natura substanței). Calculele pot fi simplificate dacă se folosește o substanță etalon (cu χ_0 cunoscut) și se utilizează relația: $\frac{F}{F_0} = \frac{\chi}{\chi_0}$ (4—39)

unde F și F_0 sînt greutățile necesare echilibrării în cazul celor două substanțe.

În cazul în care nu dispunem de o substanță etalon, se poate calcula forța totală de interacțiune dintre substanță și cîmpul H, cu ajutorul relației:

$$F = \int_0^{H\ max.} \chi H\, dH = \frac{\chi}{2} H^2_{max} \qquad (4-40)$$

măsurînd pe F și cunoscînd pe H, se poate calcula χ.

4.4.1. Diamagnetismul

P. L a n g e v i n (1905) a dezvoltat teoria diamagnetismului, pornind de la structura electronică a atomului. Cu aproape 100 de ani înainte Ampère presupunea că originea magnetismului trebuie căutată în existența unor curenți circulari, datorită unor deplasări de sarcină în microcosmos. Această presupunere a fost confirmată azi, cînd se știe că magnetismul este cauzat de mișcarea orbitală și de spin a electronilor.

Proprietățile magnetice ale unui atom, ion sau molecule, rezultă din cuplarea momentului magnetic de spin și de orbită, a tuturor electronilor componenți. Cînd un orbital este ocupat cu doi electroni spinii acestora se compensează

Scanned with OKEN Scanner

integral. Cînd toţi orbitalii moleculei sau ionilor unei substanţe sînt ocupaţi cu perechi de electroni cu spin opus, substanţa nu are un moment magnetic.

Momentul magnetic orbital pentru $l=0$, $m=0$, al orbitalului s, este nul ($\mu_L=0$), deci momentul magnetic total va fi dat de mişcarea de spin a electronului.

Pentru orbitalii p cu $l=1$, ($m=0, \pm 1$) momentul magnetic orbital total este de asemenea nul, dacă sînt ocupaţi toţi trei, cu 6 electroni.
Acelaşi lucru se poate spune pentru orbitalii d, cînd aceştia sînt complet ocupaţi, cu 10 electroni.

Dacă un subnivel are orbitalii incomplet ocupaţi, electronii se aşază conform regulii lui Hund cu spinii paraleli pe toţi orbitalii disponibili de aceeaşi energie. Momentul magnetic de spin este determinat de suma S, iar momentul magnetic orbital, de suma L, care nu mai are valoarea zero ca în cazul cînd subnivelele au toţi orbitalii complet ocupaţi. Momentul magnetic total va fi deci dat de suma:

$$\mu_J=\mu_S+\mu_L\neq 0 \qquad (4-41)$$

cum $\mu_S=2\,S\mu_0$ sau mai exact: $\mu_S=2\sqrt{S(S+1)}\,\mu_0$ (4—42)

iar $\mu_L=\sqrt{L(L+1)}\,\mu_0$, suma: $\mu_J=\sqrt{4\,S(S+1)+L(L+1)}\mu_0$ (4—43)

se observă că contribuţia spinului este mult mai mare decît a mişcării orbitale. Cînd spinii sînt cuplaţi $S=0$, înseamnă că şi $L=0$ şi deci momentul magnetic intern $\mu_J=0$.

Diamagnetismul este un fenomen pe care îl prezintă toate substanţele, datorită prezenţei electronilor cuplaţi cu spin antiparalel.

Într-un cîmp magnetic, mişcarea orbitală a electronilor este modificată astfel încît unul din electroni este accelerat şi altul încetinit. Mişcările lor nu se mai compensează şi ia naştere un moment magnetic indus, ce tinde să se opună cauzei care l-a produs. Momentul fiind de semn opus cîmpului inductor susceptibilitatea diamagnetică este negativă.

Pentru o orbită de rază r, momentul magnetic datorită rotaţiei electronului este:

$$\mu=Si=\pi r^2 i=\pi r^2 e\nu \qquad (4-44)$$

deoarece intensitatea i este produsul între frecvenţa ν şi sarcina e.
Cîmpul H orientat perpendicular pe orbită, exercită o forţă radială Hev, modificînd forţa centrifugă F cu valoarea ΔF:

$$\Delta F=\frac{2mv\Delta v}{r} \qquad (4-45)$$

deci: $\Delta F=\frac{2mv\Delta v}{r}=Hev$ de unde: $He=\frac{2m\Delta v}{r}$ (4—46)

Legătura dintre viteza electronului pe orbită şi frecvenţa ν este:

$$v=2\,\pi r\nu \qquad (4-47)$$

În prezenţa cîmpului magnetic, viteza se modifică:

$$\Delta v=2\,\pi r\Delta\nu. \qquad (4-48)$$

și înlocuind în relația (4—46) se obține:

$$4\pi m\Delta\nu = He \qquad \text{sau} \quad \Delta\nu = \frac{He}{4\pi m} \tag{4—49}$$

$\Delta\nu$ fiind variația frecvenței de rotație a electronului pe orbită în prezența cîmpului magnetic H (frecvența L a r m o r). În aceste condiții momentul magnetic orbital devine:

$$\mu = -\pi r^2 e\Delta\nu \tag{4—50}$$

Semnul — arată că momentul este antiparalel cu cîmpul inductor. Eliminînd pe $\Delta\nu$ între relațiile (4—49) și (4—50) se obține pentru momentul magnetic orbital valoarea:

$$\mu = -\frac{He^2r^2}{4m} \tag{4—51}$$

Din cauză că orbitele nu sînt de fapt paralele, se introduce un factor de reducere 2/3. Însumînd pentru toate orbitele și trecînd la un mol prin înmulțire cu $\mathcal{N}$, se obține:

$$I_m = \sum \mathcal{N}\mu = -\frac{\mathcal{N}He^2}{6m}\sum r_i^2 \tag{4—52}$$

Respectiv pentru susceptibilitatea diamagnetică molară:

$$\chi_m = \frac{I_m}{H} = -\frac{\mathcal{N}e^2}{6m}\sum r_i^2 = -\text{ct}\sum r_i^2 = -D \tag{4—53}$$

Relația (4—53) arată că susceptibilitatea diamagnetică molară este independentă de temperatură și cîmp, depinzînd numai de formele și mărimile orbitelor electronice ($\chi_m = -D$).

În cazul gazelor rare, introducînd pentru r valorile cunoscute, se găsește o foarte bună concordanță cu experiența. La moleculele poliatomice, aplicarea formulei nu mai este atît de nemijlocită. Măsurătorile experimentale dau însă uneori informații prețioase. Astfel în cazul cristalelor de benzen χ_m are valoarea $-37\cdot10^{-6}$ în planul ciclului benzenic și $-54\cdot10^{-6}$ perpendicular pe acest plan. Deci molecula de benzen se comportă ca o spiră metalică, cu o susceptibilitate mai mare, perpendicular pe planul ei. Acest fenomen este un argument pentru delocalizarea electronilor π de-a lungul ciclului benzenic.

Sînt diamagnetici toți ionii monoatomici, avînd înveliș de gaz rar (Na^+, Ca^{2+}, Cl^- etc.); ionii metalelor tranziționale în care toți orbitalii interiori (d și f) sînt ocupați cu electroni (Cu^+ Zn^{2+} etc.) și toate moleculele și ionii complecși conținînd număr par de electroni cuplați cîte doi în orbitali de legătură sau nelegătură.

Susceptibilitatea diamagnetică este tot o mărime aditivă în primă aproximație și constitutivă în a doua aproximație, cum este și polarizația de deplasare, putînd servi unor calcule analoage celor întîlnite la refracția molară.

Chiar și substanțele paramagnetice posedă diamagnetism deoarece toți atomii conțin și orbitali complet ocupați cu cîte 2 electroni cuplați. Cum însă susceptibilitatea paramagnetică (produsă de un singur electron) este de cca. 10^3 ori mai mare decît cea diamagnetică de semn contrar, susceptibilitatea globală este paramagnetică, diminuată prin efectul diamagnetic.

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a se măsura exact paramagnetismul unei substanţe trebuie să se ţină seama şi de diamagnetismul ei. Acest lucru este posibil deoarece susceptibilitatea molară diamagnetică este o proprietate aditivă, care se poate calcula (aproximativ) din constante atomice, ca şi refracţia molară.

4.4.2. Paramagnetismul

Dacă diamagnetismul este o proprietate generală a tuturor substanţelor, paramagnetismul este caracteristic numai acelor substanţe care conţin în molecula lor electroni desperecheaţi. Susceptibilitatea paramagnetică are valori cu 2—3 ordine de mărime mai mari decît cea diamagnetică, de aceea la substanţele paramagnetice, diamagnetismul este complet mascat.

În 1885 P. Curie observase că susceptibilitatea paramagnetică a substanţelor este invers proporţională cu temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T} \tag{4—54}$$

unde C este constanta lui Curie

P. Langevin, în 1895, face o tratare cantitativă a paramagnetismului, admiţînd că fiecare atom (sau moleculă) este un mic magnet, care tinde să se orienteze paralel cu cîmpul. Această orientare este împiedicată de agitaţia termică a atomilor sau moleculelor.

Energia de interacţiune magnetică a unei molecule cu un moment magnetic permanent μ, care face unghiul α cu direcţia cîmpului H, este:

$$E = -\mu H \cos\alpha = -\mu_H H \tag{4—55}$$

unde μ_H este proiecţia lui μ pe direcţia H. Din cauza agitaţiei termice, α prezintă toate orientările posibile, astfel că apare necesitatea calculării unei valori medii a proiecţiei μ_H. Legea de distribuţie a lui Boltzman, arată că numărul de molecule cu energia E este proporţional cu $e^{-E/KT}$.

Pentru fracţiunea de molecule cuprinse în unghiul solid dW se poate deci scrie:

$$dN = Ae^{-\frac{E}{TK}} dW \tag{4—56}$$

iar proiecţia medie $\bar{\mu}_H$: $\bar{\mu}_H = \dfrac{\int \mu \cos\alpha \, dN}{\int dN} = \dfrac{\int e^{\frac{\mu H \cos\alpha}{KT}} \mu \cos\alpha \, dW}{\int e^{\frac{\mu H \cos\alpha}{KT}} dW}$ (4—57)

unde elementul de unghi solid este:

$$dW = 2\pi \sin\alpha d\alpha \tag{4—58}$$

Dacă se fac substituţiile: $\dfrac{\mu H}{KT} = x$ şi $\cos\alpha = y$; $dy = -\sin\alpha d\alpha$ se obţine:

$$\bar{\mu}_H = \frac{\mu \int_{-1}^{+1} e^{xy} y dy}{\int_{-1}^{+1} e^{xy} dy} \qquad \begin{matrix} 0 \leqslant \alpha \leqslant \pi \\ 1 \leqslant y \leqslant -1 \end{matrix} \tag{4—59}$$

Scanned with OKEN Scanner

(observînd că limitele de integrare sînt pentru $\alpha=0$ și π și deci pentru $y=1$ și -1). Integrala de la numitor este directă:

$$I=\int_{-1}^{+1} e^{xy}dy=\frac{e^x-e^{-x}}{x} \qquad (4-60)$$

în timp ce integrala de la numărător este: dI/dx, deci:

$$\bar{\mu}_H=\mu\left[\frac{e^x+e^{-x}}{e^x-e^{-x}}-\frac{1}{x}\right]=\mu\alpha_x \qquad (4-61)$$

unde α_x se numește funcția lui Langevin.

Energia de interacțiune electromagnetică E fiind mult mai mică decît cea de agitație termică: $\mu H<<KT$ și $x<<1$, se pot dezvolta exponențialele în seria de puteri și oprindu-se la primii termeni, se obține pentru $\alpha_{(x)}$ valoarea aproximativă $x/3$, respectiv:

$$\bar{\mu}_H=\mu\frac{x}{3}=\frac{\mu^2 H}{3KT} \qquad (4-62)$$

coeficientul lui H, reprezintă tocmai susceptibilitatea paramagnetică medie, care revine unei molecule. Pentru un mol, vom avea:

$$\chi_{mp}=\frac{\mathfrak{N}\mu^2}{3KT}=\frac{C}{T} \qquad (4-63)$$

Teoria lui L a n g e v i n permite stabilirea semnificației constantei C. Dacă se ține seama și de contribuția diamagnetismului, notată cu D, susceptibilitatea totală va fi:

$$\chi=\chi_{mp}+\chi_m=\frac{C}{T}-D \qquad (4-64)$$

Rezolvînd ecuația lui L a n g e v i n (4—63) în raport cu μ:

$$\mu=\sqrt{\frac{3KT\chi_{mp}}{\mathfrak{N}}}=2{,}84\sqrt{\chi_{mp}\cdot T} \qquad (4-65)$$

se obține momentul magnetic propriu al moleculei, din măsurători de susceptibilitate magnetică (χ_{mp}), cunoscînd temperatura T.

Majoritatea ionilor proveniți de la elementele tranziționale conțin electroni necuplați și deci sînt paramagnetici. Moleculele de O_2, NO, NO_2, ClO_2 și radicalii organici liberi, sînt paramagnetici.

Cum pentru fiecare atom, sau moleculă, momentul magnetic permanent este datorat mișcării de spin (4—42) dacă numărul electronilor desperecheați este z, atunci numărul total de spin S care contribuie la momentul magnetic va fi dat de relația:

$$S=\frac{z}{2} \text{ iar } \mu=\sqrt{z(z+2)}\mu_0 \qquad (4-66)$$

Relația (4—66) explică existența unui moment magnetic μ, cu aproximativ o unitate mai mare decît numărul electronilor desperecheați (mai exact cu 0,7—0,8 μ_0 ori mai mare).

Scanned with OKEN Scanner

Pe această cale se determină pentru diferiți atomi, ioni sau molecule simple sau complexe, numărul electronilor desperecheați.

4.4.3. Rezonanța electronică de spin

Fenomenul a fost descoperit în 1946 de către Z. Zavoiski și constă în scindarea nivelelor energetice degenerate, ale unui sistem electronic cu moment de spin $S \neq 0$, sub acțiunea unui cîmp magnetic. Momentul magnetic al electronului desperecheat într-un cîmp magnetic nu poate adopta decît două orientări opuse, una „paralelă" și alta „antiparalelă" cu cîmpul, determinate ambele de numărul cuantic de spin: $s = \pm 1/2$. Cele două orientări corespund unor energii diferite, una joasă și alta înaltă:

$$-\frac{1}{2} gH\mu_0 \quad \text{și} \quad +\frac{1}{2} gH\mu_0 \tag{4—67}$$

unde g este factorul lui Landé și are valoarea 2 pentru un electron,
H — intensitatea cîmpului magnetic și
μ_0 — magnetonul Bohr — Procopiu
Relațiile (4—67) reprezintă de fapt energia de interacție între cîmpul H și momentul magnetic de spin $\mu_s = 2s\mu_0$ (anomalia de spin). Trecerea electronului de la o orientare la alta necesită un consum de energie corespunzător:

$$\Delta E = 1/2\, gH\mu_0 - \left(-\frac{1}{2} gH\mu_0\right) = gH\mu_0 = h\nu \tag{4—68}$$

iar frecvența corespunzătoare acestei energii este:

$$\nu = \frac{gH\mu_0}{h} \tag{4—69}$$

Radiația cu frecvență corespunzătoare acestei relații poate fi absorbită producînd o reorientare a spinului electronic. Cum g, h și μ_0 sînt constante, rezultă că frecvența va depinde de valoarea lui H, intensitatea cîmpului magnetic, exterior. Pentru intensități uzuale ale cîmpului magnetic, energia este de ordinul 1 cal/mol, respectiv frecvența de 10^4 MHz, iar λ de ordinul centimetrului (microunde și radar).

Absorbția prin fenomenul rezonanței electronice de spin RES (numită și rezonanță paramagnetică) se situează deci în regiunea microundelor (figura 2-5). Tranzițiile electronice sînt ușurate dacă peste cîmpul magnetic constant H, se suprapune un cîmp oscilant H', perpendicular pe primul, încît să nu se influențeze reciproc.

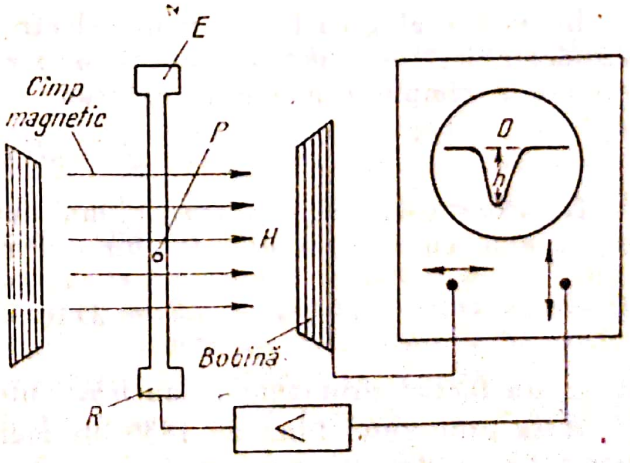


Fig. 4-26. Schema unei instalații RES: E — *emițător de microunde,* P — *proba de studiat,* R — *receptorul,* O — *osciloscopul.*

Scanned with OKEN Scanner

Frecvența cîmpului oscilant este variată continuu, în momentul rezonanței energia magnetică variază brusc și cu ajutorul unei bobine se recepționează semnalul de inducție.

În figura 4-26 este redată schema unei instalații *RES*. Emițătorul de microunde se află la capătul unui tub metalic în care se introduce proba. La celălalt capăt, un receptor transmite unui osciloscop semnalul recepționat (după amplificare). În momentul rezonanței proba absoarbe undele incidente, astfel că scade intensitatea radiației care ajunge la receptor, pe ecranul osciloscopului apărînd spectrul de absorbție în coordonatele intensitate-cîmp, sub forma unui minim. Înălțimea h a minimului depinde de concentrația spinilor necuplați, iar lungimea liniilor ne oferă informații despre viața medie a stării excitate.

Această metodă este aplicabilă moleculelor paramagnetice, avînd însă o sensibilitate mult mai mare decît măsurătorile de susceptibilitate paramagnetică, necesită mostre de probă care să conțină o concentrație de cca. 10^{-12} mol/litru. Această limită de concentrație se află mult sub limita de detecție a metodelor analitice curente, chiar dacă substanțele sînt înglobate într-o masă mare de material indiferent (diamagnetic). De aceea metoda se pretează la recunoașterea urmelor de substanță. Metoda este foarte potrivită pentru evidențierea radicalilor organici care au concentrație și viață medie redusă. Astfel s-au recunoscut radicalii liberi în lichidele fiziologice, arătîndu-se rolul lor în procesele vitale.

4.4.4. Rezonanța magnetică nucleară

Momentul magnetic de spin nu este caracteristic numai electronilor ci și altor particule elementare, cum sînt protonii și neutronii. Nucleele fiind constituite din aceste particule, vor prezenta un moment magnetic de spin nuclear. Nucleele compuse dintr-un număr par de protoni și neutroni au spin total nul și deci nu posedă momente magnetice (^{12}C, ^{16}O, ^{32}S). Momente magnetice nucleare diferite de zero posedă nucleele compuse dintr-un număr impar de nucleoni (protoni sau neutroni). Interes practic deosebit prezintă nucleele cu spin nuclear 1/2: ^{1}H, ^{19}F, ^{31}P.

În mod analog ca la rezonanța electronică de spin, pentru o frecvență ν a undelor electromagnetice, condiția de rezonanță va fi dată pentru o anumită valoare a cîmpului magnetic exterior:

$$h\nu = gH\mu_n \qquad (4-70)$$

De această dată μ_n este magnetonul nuclear, definit prin masa protonului, m_p, analog cu magnetonul Bohr — Procopiu:

$$\mu_n = \frac{eh}{4\pi m_p} = 5 \cdot 10^{-27} \text{Am}^2 \qquad (4-71)$$

iar g, un factor giromagnetic nuclear (diferit de 2).

Masa protonului fiind de 1836 ori mai mare decît masa electronului, μ_n este tot de atîtea ori mai mic decît μ_0. De aceea la același cîmp magnetic H, frecvența ν este de 2000 ori mai mică, adică în domeniul undelor scurte ($\lambda = m$). Emițătorul de unde scurte generează un cîmp electromagnetic alternativ, perpendicular pe cîmpul magnetic H. Proba aflată în interiorul acestei

Scanned with OKEN Scanner

bobine (figura 4-27) va absorbi la rezonanţă energie, măsurîndu-se fie radiaţia electromagnetică absorbită, fie cea reemisă de probă. Pentru ultima variantă se foloseşte bobina unui receptor aşezată perpendicular atît de cîmpul magnetic H, cît şi pe bobina emiţătoare.

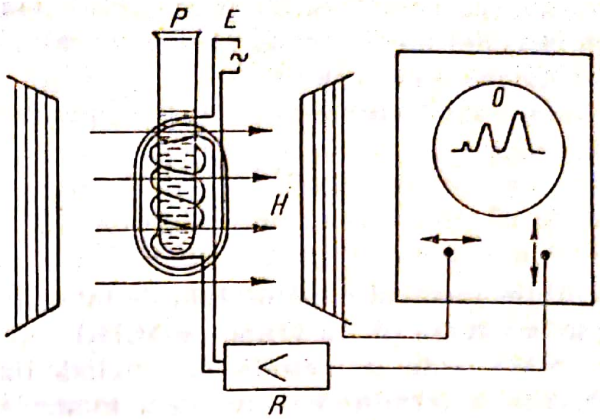


Fig. 4-27. Schema unei instalaţii RMN: E – *emiţător de unde scurte,* P – *proba de studiat.*

Datorită energiilor mici, rezonanţa este estrem de sensibilă la variaţiile cîmpului magnetic exterior. Acest lucru creează dificultăţi în ceea ce priveşte cîmpul magnetic exterior, dar face ca RMN să fie o metodă preţioasă pentru chimie. Metoda experimentală a fost elaborată în 1946 de către E. Purcell şi F. Bloch.

Dacă nucleele atomilor ar fi izolate, linia de rezonanţă a fiecărei specii nucleare într-un cîmp H dat, ar fi invariabilă. Dar atomii fiind angajaţi în combinaţii chimice, cu configuraţii electronice diferite, norul de electroni ecranează nucleele de cîmpul exterior, modificînd intensitatea cîmpului efectiv care acţionează la nivelul nucleului.

Din acest motiv fiecare ambianţă chimică, are o altă poziţie a liniei de rezonanţă. Pentru a realiza rezonanţa (absorbţia energiei) trebuie mărită intensitatea cîmpului cu atît mai mult, cu cît este mai pronunţată ecranarea. Rezultatul măsurătorii se exprimă prin variaţia de cîmp necesară pentru a menţine neschimbată frecvenţa de rezonanţă. Dacă notăm cu H cîmpul necesar pentru o substanţă dată şi cu H_0, pentru un etalon de comparaţie, deplasarea relativă:

$$\delta = \frac{H - H_0}{H} \qquad (4-72)$$

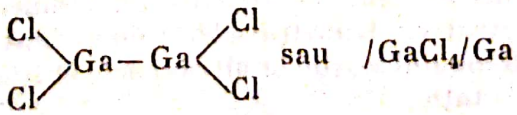
se numeşte *deplasare chimică.*

În cazul compuşilor hidrogenaţi se folosesc ca etalon H_2O, C_6H_6 sau ciclohexanolul.

Cu ajutorul *RMN* se rezolvă o serie de probleme structurale. Spectrul de rezonanţă protonică al alcoolului etilic prezintă trei maxime cu intensităţi proporţionale cu numerele 1:2:3, care se atribuie celor trei grupuri de atomi, cu număr diferit de atomi de hidrogen: OH, CH_2 şi CH_3.

Cercetarea diboranului B_2H_6 a condus la un spectru cu două linii de rezonanţă, ale căror intensităţi sînt în raport de 2:1. Acest fapt arată că dintre cei 6 atomi de hidrogen ai moleculei, 4 sînt legaţi prin orbitali bicentrici (B—H) în timp ce 2 sînt legaţi prin orbitali tricentrici (B—H—B).

Pentru diclorura de galiu au fost propuse două formule de structură:

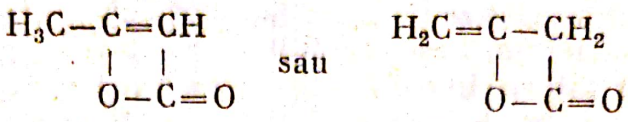


sau $/GaCl_4/Ga$

Scanned with OKEN Scanner

Cum spectrul *RMN* arată două maxime de intensităţi diferite, rezultă că în moleculă sînt două nuclee neechivalente de galiu, ceea ce justifică ultima formulare (autocomplex).

În cazul dicetonei sînt posibile două formulări:



Cum spectrul dă două linii de intensităţi egale, rezultă că ultima formulare este cea reală (două grupe de $>CH_2$).

RMN este o metodă de analiză fizico-chimică modernă şi eficace. Ea permite determinarea precisă a momentelor nucleare, cercetări de structură moleculară şi dozări cantitative.

4.5. Spectrele moleculare

S-a văzut în capitolul (2.4) că energia atomilor poate fi modificată numai prin trecerea unui electron de pe un nivel pe altul, de aceea spectrul discret al atomilor (de linii) este un spectru de tranziţie electronică.

Complexitatea spectrelor moleculare, formate din benzi — compuse la rîndul lor din linii — a putut fi explicată numai admiţînd că stările de energie între care se face tranziţia în cazul moleculelor, sînt mai numeroase decît la atom. Moleculele în afară de tranziţiile electronice, au posibilitatea de a schimba energia cu mediul exterior şi datorită modificării stării de vibraţie a atomilor componenţi, sau a stării de rotaţie a moleculelor în ansamblu. Toate aceste schimbări energetice fiind cuantificate, spectrele moleculare vor evidenţia tranziţii de rotaţie moleculară, de vibraţie a atomilor şi de modificări ale nivelelor electronice. Presupunînd că cele trei feluri de energie nu se influenţează reciproc, energia totală a moleculei însumează contribuţiile energetice respective:

$$E = E_r + E_v + E_e \qquad (4-73)$$

iar în cazul unei tranziţii, cuanta de energie schimbată cu exteriorul va fi:

$$h\nu = \Delta E_r + \Delta E_v + \Delta E_e \qquad (4-74)$$

Deoarece excitarea moleculelor prin metodele utilizate în cazul atomilor duce de cele mai multe ori la disocierea lor şi deci la obţinerea spectrelor atomice de emisie, spectroscopia moleculară se face mai ales în absorbţie.

Cea mai săracă în energie este mişcarea de rotaţie, de aceea spectrul de rotaţie pură se poate observa în infraroşu îndepărtat, pînă la domeniul microundelor. Tranziţiile de vibraţie ale atomilor se obţin în infraroşu apropiat şi sînt totdeauna însoţite şi de tranziţii de rotaţie, astfel că nu se poate vorbi despre un spectru de vibraţie pură. Spectrul de vibraţie-rotaţie este format din benzi, în care se disting linii de rotaţie, dacă substanţele studiate sînt în stare gazoasă. Spectrul de tranziţie electronică, datorită energiilor mari puse în joc, se află în domeniul vizibil şi ultraviolet, el fiind format din sisteme de benzi de vibraţie-rotaţie.

Scanned with OKEN Scanner

În ceea ce privește tehnica experimentală folosită la cercetarea spectrelor, ea diferă după domeniul spectral. Astfel în domeniul infraroșu îndepărtat, se folosesc spectrofotometre cu rețea de difracție, drept sursă de energie se utilizează bastonașe de oxizi sau carburi metalice și drept detectori, termoelemente. În infraroșu apropiat se folosesc fie rețele de difracție, fie prisme din halogenuri alcaline. În vizibil se folosește optica de sticlă, un bec electric drept sursă de lumină și placa fotografică sau fotocelula ca detector. În ultraviolet se folosește optica de cuarț, ca sursă, lampa de hidrogen sau mercur și ca receptor, placa fotografică sau fotocelula. Aparatele la care observația se face vizual, se numesc spectroscoape, iar cele la care spectrele se înregistrează fotografic, spectrografe. Dacă energia luminoasă se convertește în energie electrică folosind celule fotoelectrice, termorezistențe sau bolometre, aparatele se numesc spectrofotometre.

4.5.1. Spectre de rotație pură

Energia de rotație moleculară este de ordinul a 0,01 eV. Chiar agitația termică, poate produce prin ciocniri excitația rotatorie a moleculei. N. B j e r u m (1912) a elaborat teoria spectrelor de rotație moleculară.

Cum emisia sau absorbția de energie radiantă, este legată de variația unui dipol electric, numai moleculele polare prezintă spectre de rotație, deoarece la tranziția rotatorie se modifică orientarea dipolilor moleculari. Ca orice fenomen din microcosmos și mișcarea rotatorie a dipolilor moleculari este cuantificată.

Dacă considerăm o moleculă biatomică cu masele m_1 și m_2 situate la distanța r, una de alta, momentul de inerție I al moleculei va fi:

$$I = Mr^2 \tag{4—75}$$

(unde M este masa redusă).

Considerînd molecula ca un rotator fix, momentul ei cinetic va fi cuantificat, R fiind un număr cuantic de rotație:

$$Mvr = R\frac{h}{2\pi} \tag{4—76}$$

Eliminînd pe r între cele două relații (4—75) și (4—76) se obține:

$$Mv^2I = R^2\frac{h^2}{4\pi^2} \tag{4—77}$$

astfel că energia rotatorului va fi dată de:

$$E_r = \frac{Mv^2}{2} = R^2\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{4—78}$$

Molecula fiind un rotator liber, relația (4—78) se modifică după cum urmează:

$$E_r = R(R+1)\frac{h^2}{8\pi^2 I} \tag{4—79}$$

La absorbția unei cuante de energie din infraroșu îndepărtat $h\nu_r$ molecula va trece de pe un nivel energetic, pe altul:

$$h\nu_r = \Delta E_r = E_r' - E_r'' = \frac{h^2}{8\pi^2 I}\left[R'(R'+1) - R''(R''+1)\right] \tag{4—80}$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum regula de selecție valabilă la tranziția de rotație este: $\Delta R=\pm 1$, se poate considera: $R'=R+1$ și $R''=R$ respectiv:

$$h\nu_r=\frac{h^2}{8\pi^2 I}[(R+1)\ (R+2)-R(R+1)]=\frac{h^2}{8\pi^2 I}2(R+1) \qquad (4-81)$$

Notînd cu B constanta $h/8\pi^2 Ic$ se obține pentru numărul de unde:

$$\lambda^{-1}=2B(R+1) \qquad (4-82)$$

Din această cauză spectrul de rotație se compune din linii echidistante, diferența între frecvența a două linii consecutive fiind $2B$. Din liniile de rotație obținute experimental (λ^{-1}) se calculează constanta B și din momentul de inerție I al moleculei, distanța interatomică (deoarece masele se cunosc).

În cazul HCl, se determină din spectrul de rotație $B=10{,}40\ cm^{-1}=10{,}40\cdot 10^2\ m^{-1}$. De aici se scoate distanța r:

$$r=\sqrt{\frac{h(m_H+m_{Cl})}{8\pi^2 m_H m_{Cl}\cdot B\cdot c}}=\sqrt{\frac{6{,}62\cdot 10^{-34}\cdot 1{,}67\cdot 36{,}5\cdot 10^{-27}}{8\cdot 9{,}86\cdot 1{,}67\cdot 35{,}5\cdot 1{,}67\cdot 10^{-54}\cdot 3\cdot 10^8\cdot 1\cdot 10^3}}=1{,}3\cdot 10^{-10}\ m$$

Deoarece și la moleculele perfect simetrice, din cauza agitației termice, pot apărea momente dipolare temporare, în anumite condiții și acestea pot da spectre de rotație pură.

Precizia de determinare a distanțelor interatomice este de ordinul a 0,0001 Å, neatinsă de nici o altă metodă.

4.5.2. Spectre de vibrație-rotație

Absorbția luminoasă în infraroșu apropiat modifică starea de vibrație a atomilor din moleculă, modificînd implicit și mărimea momentului dipolar a acesteia. Dar concomitent cu modificarea stării de vibrație are loc și modificarea celei de rotație, așa încît spectrul obținut va fi mixt, de vibrație-rotație. Tranziției de vibrație, îi corespunde o bandă formată din linii de rotație.

Considerînd molecula ca un oscilator armonic, vibrațiile atomilor componenți sînt cuantificate. Energia unui oscilator molecular armonic nu poate adopta decît anumite valori proprii, care satisfac ecuația:

$$E_v=h\nu_v\left(V+\frac{1}{2}\right) \qquad (4-83)$$

în care V este numărul cuantic de vibrație ($V=0,1,2,3$). Vibrația fundamentală corespunde tranziției de la nivelul $V=0$ la $V=1$, în spectru apărînd o bandă în domeniul de energie 0,1 eV $\simeq$ 1 kcal/mol.

Din ecuația (4—83) se vede că energia de vibrație E_{v_0}, a nivelului corespunzînd numărului cuantic $V=0$, nu este zero, ci $\frac{h\nu_0}{2}$. Această energie, numită energia de zero, reprezintă cea mai joasă energie pe care o posedă sistemul datorită vibrației atomilor chiar în starea fundamentală.

Pentru frecvența de vibrație a unui oscilator armonic, teoria prevede valoarea:

$$\nu_v=\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{f}{M}} \qquad (4-84)$$

Scanned with OKEN Scanner

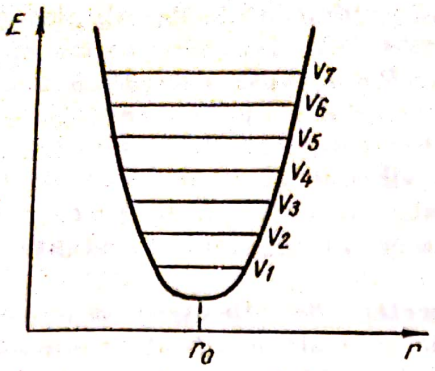


Fig. 4-28. *Curba de energie a oscilatorului armonic.*

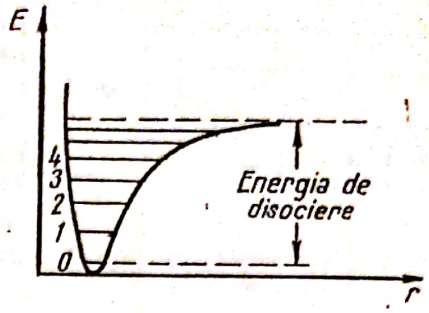


Fig. 4-29. Curba energiei potențiale de vibrație a moleculei biatomice.

unde M este masa redusă a sistemului, iar f — forța de legătură între atomi. Dacă între cei doi atomi distanța de echilibru este r_0 și în timpul vibrației distanța la un moment dat devine r, atunci forța de interacție între atomi va fi: $f=-k(r-r_0)$ și va acționa îndepărtînd atomii care se apropie mai mult decît r_0, respectiv apropiindu-i, cînd se îndepărtează la o distanță prea mare. În ultimă instanță, valoarea energiei E_v în funcție de raza r, conduce la o parabolă simetrică, cu vîrful în dreptul lui r_0 (distanța de echilibru.) Se observă diferitele nivele de vibrație V_1, V_2 ... și corespunzător lor, mărimea distanțelor interatomice (figura 4-28).

Atîta timp cît molecula este considerată un oscilator armonic, ea emite sau absoarbe frecvența fundamentală:

$$\lambda^{-1}=\frac{\Delta E}{h\cdot c}=\Delta V\cdot\frac{\nu_v}{c} \qquad (4-85) \quad \text{sau} \quad \lambda^{-1}=\frac{\nu_v}{c} \text{ deoarece } \Delta V=\pm 1 \qquad (4-86)$$

În realitate însă molecula nu este un oscilator armonic și vibrația devine asimetrică, deoarece forțele atractive dintre atomii componenți variază mai încet cu distanța decît cele repulsive. De aceea energia de vibrație crește pînă la o limită, cînd se produce disocierea moleculei (figura 4-29). Curba energiei potențiale devine asimetrică, avînd aspectul deja întîlnit la legătura covalentă (figura 3-3). La vibrații mari interatomice, molecula sfîrșește prin a se disocia. Curba energiei are o asimptotă orizontală care corespunde tocmai energiei de disociere. Nivele energetice de vibrație sînt tot mai apropiate convergînd către o limită, dincolo de care absorbția devine continuă. Din limita benzii de vibrație se poate deci calcula energia de disociere a moleculei. Cum energia de disociere a moleculelor măsoară tăria legăturii interatomice, pe această cale, din spectrul de vibrație se pot determina energiile de legătură în diferite molecule.

În cazul H_2 limita este situată la $36\cdot 116\ \text{cm}^{-1}=3{,}61\cdot 10^6\ \text{m}^{-1}$ deasupra nivelului $V=0$, ceea ce corespunde unei energii de:

$$D=h\,c\,\lambda^{-1}\,\mathcal{N}=6{,}62\cdot 10^{-34}\cdot 3\cdot 10^8\cdot 3{,}61\cdot 10^6\cdot 6\cdot 10^{23}=430\cdot 10^3\ \text{J}=103\ \text{kcal/mol.}$$

Cum odată cu excitarea mișcării de vibrație (de energii mari) se produc și tranziții de rotație (de energii mai mici) peste linia de vibrație se suprapun cele de rotație, după cum se vede în figura (4-30).

Scanned with OKEN Scanner

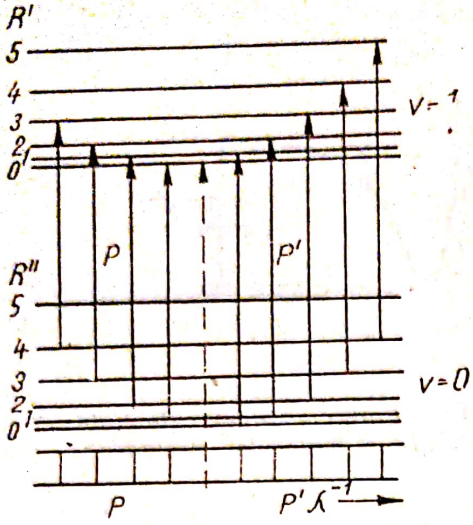


Fig. 4-30. Schema tranzițiilor de vibrație-rotație.

Tranziția fundamentală de vibrație (linia punctată) este interzisă din cauza regulii de selecție $\Delta R \neq 0$. Apar deci două serii de linii simetrice (P și P') pentru care $\Delta R = \pm 1$. În primul caz contribuția de rotație se adună la cea de vibrație, iar în al doilea se scade. De remarcat este faptul că liniile de rotație se pot distinge numai dacă substanța este gazoasă.

Deci spectrul de vibrație-rotație constă dintr-o linie centrală de vibrație pură (activă numai cînd lipsește mișcarea de rotație) însoțită de două serii de linii de rotație simetrice.

Cu un aparat cu putere de rezoluție mică cele două serii apar ca un dublet. Lărgimea acestui dublet servește la calculul momentului de inerție al moleculei I și din acesta, a razei interatomice r. Valoarea frecvenței de vibrație ν_v servește la calcularea forței de legătură chimică dintre atomi.

În spectrele moleculelor mai complicate, liniile de rotație se contopesc într-o bandă mai largă (figura 4-31). Maximele acestor benzi corespund tranzițiilor celor mai frecvente, adică celor mai probabile, avînd loc între nivelurile de energie de vibrație-rotație, cele mai „populate". Spectrele moleculelor poliatomice sînt complicate din cauza multiplelor posibilități de vibrație și rotație ale atomilor sau unor grupe de atomi în moleculă. Interpretarea teoretică riguroasă a acestor spectre este posibilă la structuri simple, considerînd molecula ca o împreunare de mai mulți oscilatori, compuși fiecare din doi atomi legați covalent între ei. Pentru a absorbi în infraroșu nu este necesar ca molecula să posede, în ansamblul ei, un moment electric permanent (ca la spectrele de rotație), dar legăturile dintre atomi trebuie să fie polare, adică să posede momente electrice de legătură. Se produce o tranziție de vibrație numai atunci cînd prin aceasta are loc și o variație a momentului electric de legătură, căci numai un dipol electric oscilant poate intra în interacțiune cu cîmpul radiației electromagnetice, absorbind energie. Moleculele biatomice compuse din doi atomi identici ca H_2, N_2, O_2 nu prezintă frevențe în infraroșu, deoarece vibrațiile acestor atomi în molecule nu produc o variație a momentului electric ($\mu = 0$). Molecula CCl_4 deși are $\mu = 0$, fiind simetrică, conținînd patru legături C—Cl polare, absoarbe în infraroșu, deoarece în cursul anumitor vibrații suma variației momentelor dipolare pe moleculă este diferită de zero.

Pe baza unor considerente mecanice se prevede că o mole-

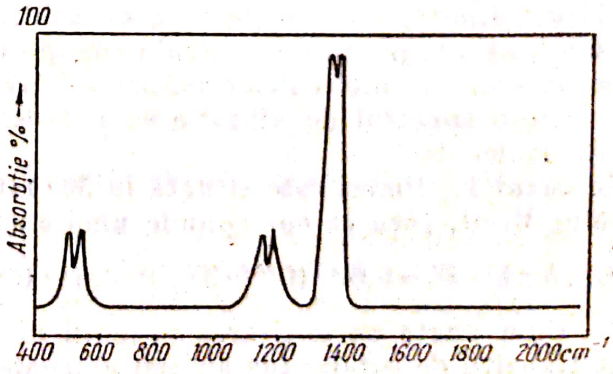


Fig. 4-31. Spectrul IR al SO_2 gazos.

Scanned with OKEN Scanner

culă compusă din n atomi, poate efectua $3n-6$ vibrații (sau $3n-5$ dacă este liniară). Fiecare din aceste vibrații are o frecvență proprie și deci poate fi excitată de radiații infraroșii cu o frecvență determinată. Pornind de la aceste considerații, se poate atribui fiecărei frecvențe observate în spectru, o anumită vibrație a moleculei.

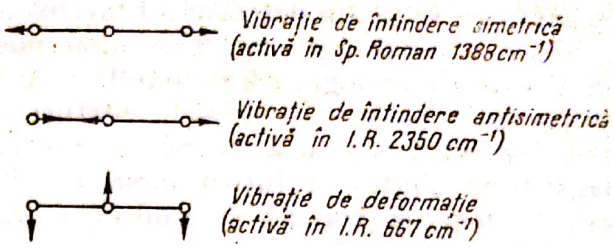


Fig. 4-32. Vibrații de întindere și deformație la molecula de CO_2.

Sînt posibile două feluri de vibrație, unele numite *vibrații de întindere* (sau valență), care produc o lungire sau scurtare a distanței dintre atomi și *vibrații de deformație*, care modifică unghiurile de valență. La atribuirea diferitelor benzi din spectrul uneia sau alteia din aceste tipuri de vibrații, intervin considerente de simetrie și frecvență (vibrațiile de deformație au, pentru aceeași grupare de atomi, frecvențe mai mici decît cele de întindere).

Să considerăm o moleculă liniară, compusă din trei atomi, fie CO_2. Cele trei vibrații posibile ale acestei molecule sînt redate în figura 4-32. După cum se vede din figură, vibrația de întindere simetrică nu produce absorbție în infraroșu, este inactivă, în timp ce vibrația de valență antisimetrică și cea de deformație, sînt active. Molecula de SO_2 prezintă aceleași moduri de vibrație ca și CO_2, doar că toate trei sînt active în infraroșu, din cauza structurii angulare a moleculei.

Grupa metil CH_3- prezintă o bandă la 2872 cm^{-1}, care corespunde vibrațiilor de întindere simetrice, sincrone, ale celor trei legături C—H. Fiind echivalente, aceste vibrații produc o singură bandă de absorbție în infraroșu (tranziții degenerate). Deși simetrice aceste vibrații provoacă modificarea momentului electric al moleculei, căci prin deplasarea celor trei sarcini parțiale pozitive ale atomilor de H, se modifică momentul legăturii C—H.

Grupa metil, mai dă o a doua bandă la 2962 cm^{-1}, datorită vibrațiilor de întindere antisimetrice ale legăturilor C—H. Afară de acestea, grupa CH_3- dă benzi de absorbție în regiunea 1300—1400 cm^{-1}, datorită vibrațiilor de deformație.

Spectroscopia în infraroșu servește curent pentru identificarea substanțelor și verificarea purității lor. Fiecare substanță posedă un spectru caracteristic deosebit de al altei substanțe, cu ajutorul căruia poate fi recunoscută. Prin măsurarea intensității unei benzi din spectrul

TABELUL 4–11

Benzi de absorbție caracteristice

Grup de atomi	λ^{-1} (cm^{-1})	Tip de vibrație
OH	3000—3700	vibrație de valență
N—H	3000—3700	vibrație de valență
C—C	2050—2300	vibrație de valență
C—N	2050—2400	vibrație de valență
C=O	1650—1850	vibrație de valență
C=N	1580—1700	vibrație de valență
C=C	1580—1700	vibrație de valență
N=H	1500—1600	vibrație de deformare
O—H	1200—1450	vibrație de deformare

Scanned with OKEN Scanner

substanței, se poate determina concentrația ei în amestec cu alte substanțe.

Prin compararea spectrelor unui mare număr de substanțe, s-a stabilit că fiecare tip de legătură se manifestă prin una sau mai multe benzi, care sînt puțin influențate de celelalte legături din moleculă. Spectrele în infraroșu pot deci servi pentru a recunoaște prezența unor grupe de atomi și a naturii legăturilor dintre ei într-o moleculă. În tabelul 4—11 sînt redate benzile cîtorva legături chimice și tipul de vibrație al legăturii.

4.5.3. Spectrele electronice

La fel ca și atomii, moleculele pot suferi și tranziții electronice. Energia acestor tranziții este comparabilă cu cea a atomilor de aceea spectrul electronic molecular se află tot în vizibil și ultraviolet (energii de ordinul eV-ului și zecilor de kcal). Tranziții electronice pure nu există la molecule, peste ele se suprapun tranzițiile de vibrație și rotație. Deoarece energia electronică este cea mai mare, ea fixează domeniul spectral al sistemului de benzi, tranziția de vibrație fixează poziția unei benzi în sistem, iar cea de rotație, a unei linii în bandă. La tranzițiile electronice apar totdeauna dipoli temporari, de aceea toate moleculele dau spectre electronice, indiferent dacă sînt polare sau nepolare. Implicit pentru fiecare stare electronică sînt posibile mai multe nivele de vibrație și pentru fiecare nivel de vibrație mai multe subnivele de rotație, o trecere de la o stare electronică A la o alta B, este însoțită de apariția mai multor benzi de vibrație formate la rîndul lor, din linii de rotație.

În cazul unei astfel de tranziții (de la A la B) sînt posibile mai multe situații, exprimate de principiul lui F r a n k - C o n d o n.

Cînd excitarea electronilor nu deformează deloc molecula, distanțele interatomice și forma curbei energiei potențiale rămîn cam aceleași în stare normală și excitată (în cazul *a*, figura 4-33);

— Cînd excitarea electronilor modifică distanțele interatomice (de la $A—v_1$ la $B—v_8$) curba energiei potențiale se deformează (cazul *b*);

— Cînd forma curbei E_p pentru molecula excitată, nu mai prezintă minim (forma este instabilă), molecula disociază prin excitare (cazul *c*).

Aceste cazuri se explică prin faptul că excitarea o poate suferi fie electronul de legătură, cînd distanța interatomică crește și tranziția electronică

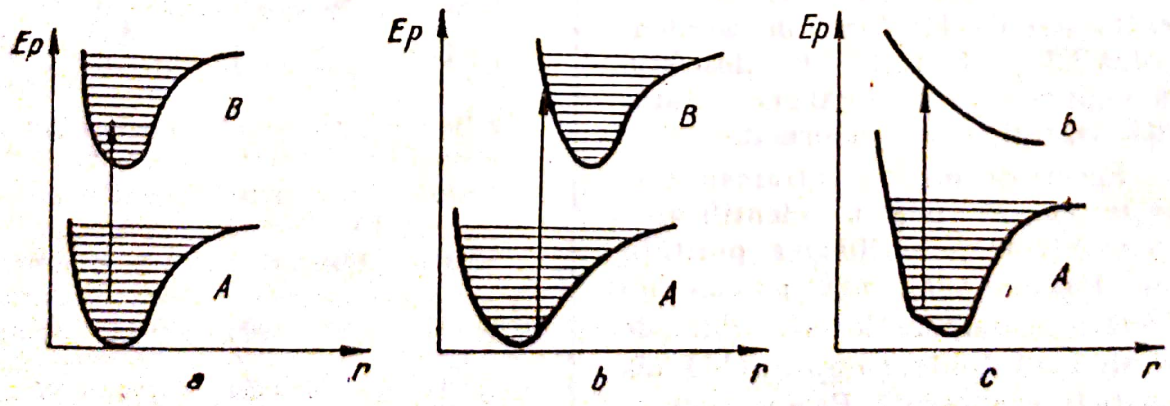


Fig. 4-33. Principiul lui F r a n c k–C o n d o n.

Scanned with OKEN Scanner

duce la o stare de vibrație superioară energetic (cazul *b*), fie electronul de antilegătură, cînd legătura chimică nu este afectată și tranziția electronică nu modifică starea de vibrație (cazul *a*). O disociație a moleculei exclusiv prin modificarea stării de vibrație nu este practic posibilă. Disocierea are loc numai dacă molecula este concomitent excitată și electronic. Tranziția electronică care modifică puternic starea de vibrație duce la disociere (cazul *c*).

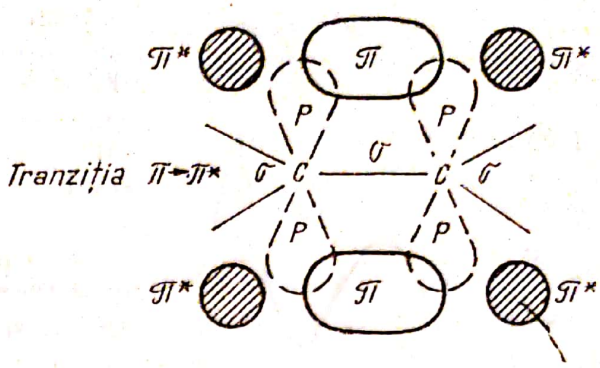


Fig. 4-34. Tranziția π→π.*

În cazul moleculelor poliatomice, cu toate contribuțiile teoretice aduse de mecanica cuantică, explicațiile sînt în mare măsură empirice.

Tranzițiile electronice se clasifică după natura electronilor, sau mai exact a orbitalilor implicați, după cum urmează:

E ↑	orbital molecular de:	simbol:
	antilegătură	σ^*
	antilegătură	π^*
	legătură	π
	nelegătură	n
	legătură	σ

Cel mai greu se excită moleculele cu legături σ, de exemplu hidrocarburile saturate, care conțin numai legături C—C și C—H. Acestea pot suferi tranziții $\sigma \rightarrow \sigma^*$ care necesită energii mari (lungimi de undă sub 1000 Å — ultraviolet).

Orbitali de nelegătură ocupați cu electroni neparticipanți cum sînt cei din atomii N, O, S și halogeni, se excită prin tranziții $n \rightarrow \sigma^*$ (lungimi de undă de cca 2000 Å — ultraviolet).

Compușii care conțin duble legături C=C, C=O, N=N, N=O etc., absorb lungimi de undă mai mari, prin tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$ și uneori $n \rightarrow \pi^*$. Grupele de atomi dublu legați sînt numite grupe cromofore. Tranziția $\pi \rightarrow \pi^*$ într-o dublă legătură C=C, este reprezentată în figura 4-34 în care se observă cei doi lobi ai orbitalului de legătură π (proveniți din 2 orbitali atomici *p*) și cei 4 lobi ai orbitalului de antilegătură π*.

Legătura C=C, izolată, este un cromofor slab, absorbind lungimi de undă foarte mici. Două sau mai multe grupe cromofore alăturate sau conjugate provoacă o deplasare a benzii de absorbție spre lungimi de undă mari, putînd ajunge în regiunea vizibilă a spectrului și provocînd colorarea substanțelor:

	C=C	C=C—C=C	C=C—C=C—C=C	$(C=C)_n$
	etenă	butadienă	hexatrienă	licopină
λ_{max}	1650 Å	2170 Å	2680 Å	4720 Å

Tranziția electronică se produce deci cu atît mai ușor cu cît molecula conține orbitali moleculari mai extinși, implicînd un număr mai mare de legături π conjugate.

Scanned with OKEN Scanner

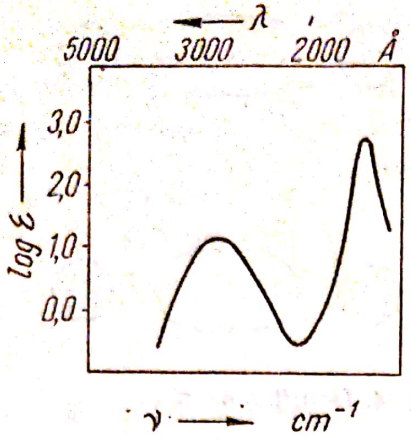


Fig. 4-35. Spectrul de absorbție în UV al acetonei.

Grupa C=O, care apare la aldehide și cetone, prezintă două benzi, una în regiunea 1900—2000 Å datorită tranziției $\pi \rightarrow \pi^*$ (analoagă benzii din etenă) și alta în regiunea 2700—2900 Å datorită tranziției $n \rightarrow \pi^*$ (a electronilor neparticipanți ai oxigenului), după cum se poate vedea din figura (4-35).

De tipul legăturii și de natura atomilor constituenți, depinde domeniul de absorbție a luminii și implicit culoarea substanțelor.

Încă din secolul trecut se constatase că există o legătură între absorbția luminoasă (culoarea) și prezența în moleculă a unor grupe de atomi (cromofori) NO_2, N=N, C=O etc. Comun tuturor acestor substanțe este prezența în moleculă a electronilor π, care aduc și o reactivitate chimică sporită. Benzile cromoforilor nu sînt chiar atît de caracteristice cum erau cele de vibrație pură. De aceea substituenții modifică atît poziția benzii, cît și intensitatea ei. Unii substituenți deplasează banda spre frecvențe joase — efect batocrom—iar alții spre frecvențe mari — hipsocrom. Substituenții care produc deplasarea benzilor se numesc auxocromi (NH_2, OH etc.).

Dacă în moleculă sînt cumulate mai multe grupe cromofore și ele sînt apropiate, se produce un efect batocrom cu intensificarea absorbției. Efectul conjugării este maxim cînd se combină cu mezomeria, cum este cazul cianinelor, coloranți folosiți ca sensibilizatori fotografici (figura 4-36). Cînd catena moleculelor cu duble legături conjugate crește, energia necesară excitației scade și absorbția se mută în vizibil. Acesta este motivul pentru care apariția culorii este legată de prezența electronilor delocalizați.

În tabelul 4—12 sînt date cîteva grupări cromofore și poziția maximului de absorbție caracteristic. Deplasarea absorbției din ultraviolet spre albastru

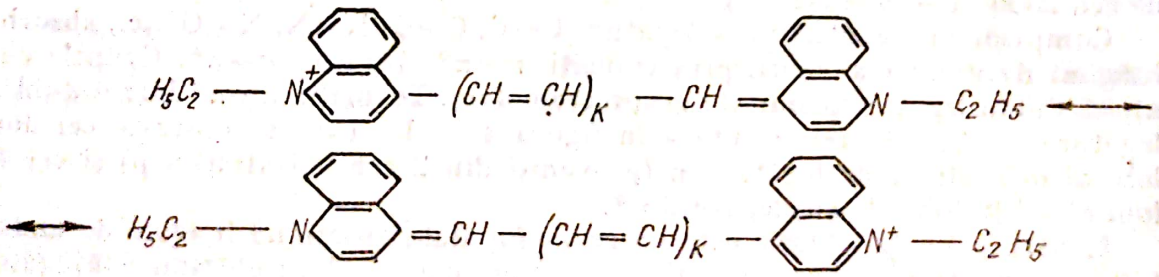


Fig. 4-36. Structura cianinelor.

TABELUL 4–12

Absorbția unor cromofori

$H_2C=CH_2$	Etilenă	180 nm
$(CH_3)_2CO$	Acetonă	277 nm
$CH_3N=NCH_3$	Azometan	347 nm
$(CH_3)_2C=S$	Tioacetonă	400 nm

provoacă trecerea culorii de la incolor la galben. În general culoarea este provocată de absorbția în domeniul complementar.

La atomii gazelor rare și ionii cu înveliș electronic de gaz rar (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, F^-, Cl^-, O^{2-}) tranziția unui electron într-un orbital su-

Scanned with OKEN Scanner

perior necesită un consum mare de energie, de aceea atomii și ionii absorb numai în ultraviolet, fiind incolori. La fel absorb în ultraviolet și ionii complecși simpli ca NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, NH_4^+ etc.

La atomii de sodiu, tranziția electronului de pe orbitalul *s* pe *p* cere o energie mică, vaporii de sodiu absorbind în galben, au culoarea violetă. În stare metalică, sodiul are culoarea cenușie, electronii mobili fiind implicați în legătura metalică.

La substanțele complexe anorganice, tranziția electronică generatoare de culoare se produce între nivelele *d* ale ionului central, nivele scindate energetic sub acțiunea cîmpului liganzilor. Cu cît acest cîmp este mai intens, cu atît scindarea nivelelor *d* este mai pronunțată și tranziția necesită energie mai mare, iar banda de absorbție se deplasează spre lungimi de undă mai scurte.

Culoarea ionilor metalelor tranziționale este influențată de mediul înconjurător. Astfel ionul Cu^{2+} hidratat este albastru, în timp ce același ion complexat cu ioni de Cl^- e galben. Ionul Co^{2+} hidratat este roz, în timp ce în stare anhidră este colorat albastru.

La ionii anorganici mai poate apărea și trecerea electronului pe un alt ion sau moleculă, în urma absorbției luminii. Aceste spectre cu transfer de sarcină se întîlnesc la ionii care au diferite stări de valență, de energii nu prea diferite, cum sînt ionii de fier, crom, mangan etc.

4.5.4. Spectrul Raman

Lumina care străbate un corp suferă și o difuzie, împrăștiere, de către moleculele corpului. Difuzia este foarte slabă și se petrece obișnuit fără schimbarea frecvenței luminii. În 1923 Smekal ajunge la concluzia că pe lîngă difuzia fără schimbarea lungimii de undă, trebuie să apară și un spectru de difuzie combinată. În 1928 Raman descoperă acest spectru, care îi poartă numele. Moleculele pot să rețină din energia fotonului valoarea necesară unei tranziții de vibrație și să difuzeze restul sub formă de fotoni cu frecvență mai mică. Diferența $\Delta\nu$ dintre frecvența luminii incidente și a celei difuzate este egală cu frecvența care ar apărea în spectrul de vibrație din infraroșu, pentru această tranziție. Vibrațiile active în spectrul Raman sînt acelea în care se modifică doar polarizabilitatea moleculei și nu momentul dipolar. Cum acestea nu apar în spectrul infraroșu, spectrul Raman constituie o completare a acestuia în privința informațiilor ce le putem obține din spectrul de vibrație molecular.

În cazul moleculei de CO_2 (figura 4-32) vibrația simetrică și cea de deformare produc o variație a formei moleculei și deci a polarizabilității ei, fiind active în spectrul Raman. Dacă vibrația simetrică nu era activă în infraroșu, vibrația antisimetrică nu este activă în Raman, deoarece forma moleculei nu se schimbă, doar atomul de C oscilează între cei doi atomi de oxigen, deci nu are loc o variație a polarizabilității α.

Liniile spectrului Raman, avînd frecvențe mai mici decît linia excitatoare, se numesc linii Stokes. În spectrul Raman se observă însă și linii așezate simetric, spre frecvențe mai mari, care se numesc linii antistokes.

Scanned with OKEN Scanner

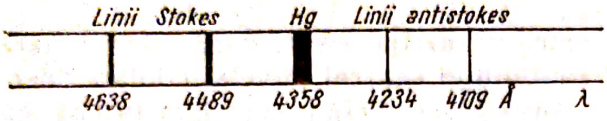


Fig. 4-37. Spectrul Raman al CO_2.

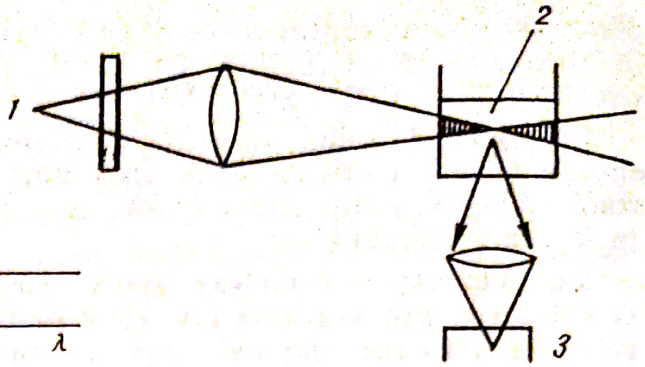


Fig. 4-38. Schema instalației pentru obținerea spectrului Raman: 1 – sursă de lumină; 2 – recipient cu substanță; 3 – spectrofotometru.

Apariția lor se explică prin aceea că fotonii difuzați pot primi energie de la moleculele excitate, cînd acestea revin la starea fundamentală. În figura (4-37) este redat un spectru Raman de vibrație.

Dispozitivul experimental conține o sursă de lumină (lampă cu vapori de Hg, prevăzută cu filtru), un recipient pentru substanță și un spectrofotometru pentru analiza luminii difuzate perpendicular pe direcția de propagare a luminii incidente (figura 4-38).

Efectul Raman este slab, de aceea înregistrarea unui spectru pe placa fotografică durează foarte mult. Recent a fost introdus ca sursă de excitație laserul, obținîndu-se rezultate irealizabile pe alte căi.

4.5.5. Legea de absorbție a luminii

Cînd substanțele studiate se află în stare lichidă, interacțiunea dintre molecule este mai mare, diferența între nivelele pure de rotație și cele de vibrație dispare, și în locul unui sistem de benzi apare o bandă lată, care este tipică lichidelor.

La tranzițiile electronice, în locul benzilor apar fîșii de absorbție caracteristice structurii atomilor componenți sau grupărilor de atomi. Dacă lichidele respective sînt sisteme formate din mai mulți componenți (soluții) absorbția luminii depinde nu numai de grosimea stratului de lichid, dar și de concentrația soluției și de natura dizolvantului.

Dacă se neglijează partea reflectată, intensitatea luminii absorbite este cu atît mai mare, cu cît crește numărul de molecule absorbante, adică cu cît este mai mare concentrația C și grosimea stratului de soluție x.

Notînd cu I_0 intensitatea luminii incidente și cu I intensitatea luminii într-un punct oarecare, se poate scrie că scăderea intensității $-\mathrm{d}I$, dintr-un strat de grosime $\mathrm{d}x$, va fi proporțională cu:

$$-\mathrm{d}I=\varepsilon' IC\mathrm{d}x \qquad (4-87)$$

unde ε' este coeficientul molar de absorbție.

Separînd variabilele și integrînd între I_0 și I respectiv 0 și x, se obține:

$$-\int_{I_0}^{I}\frac{\mathrm{d}I}{I}=\varepsilon' C\int_0^x \mathrm{d}x \text{ sau } \ln\frac{I_0}{I}=C\varepsilon' x \qquad (4-88)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau trecînd la logaritmi zecimali:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon C x = E \qquad (4-89)$$

Aceasta reprezintă legea lui Lambert-Beer, care arată că gradul de slăbire a intensității luminoase depinde de grosimea x, concentrația C și caracteristica mediului ε, numită coeficient molar de extincție. Produsul $E = \varepsilon \cdot C \cdot X$ se numește extincție sau densitate optică. Legea se mai poate scrie și exponențial:

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon' C x} = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon C x} \qquad (4-90)$$

Pentru a se respecta legea lui Lambert-Beer, trebuie ca determinările să se facă la lungime de undă constantă, deoarece ε este dependent și de lungimea de undă folosită. Pe lîngă acestea, este necesar ca în soluție, specia de molecule, care are o anumită valoare a lui ε, să nu sufere modificări structurale (disociere sau asociere).

Cînd se păstrează grosimea stratului de soluție x și concentrația C constantă, variația extincției E (respectiv a lui ε) cu lungimea de undă a luminii folosite, ne dă spectrul de absorbție al soluției respective, iar aparatele folosite se numesc spectrofotometre (figura 4-39).

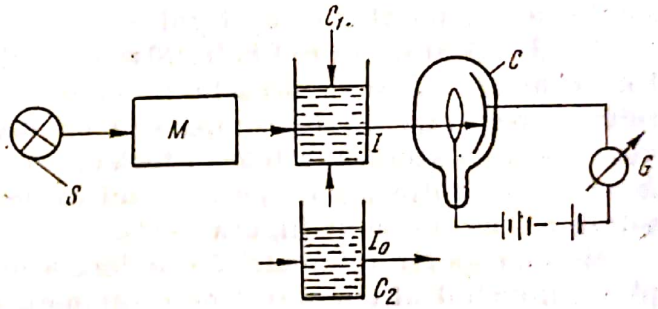


Fig. 4-39. Schema unui spectrofotometru cu monofascicul; S – sursă de lumină; M – monocromator; C_1 și C_2 – cuve cu soluția și solvent; C – celulă fotoelectrică; G – galvanometru.

Cînd se variază grosimea stratului de soluție și concentrația în mod comparativ la două soluții de aceeași natură ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2$) pînă la atingerea momentului de egală intensitate luminoasă, se poate folosi legea (4—89) la determinarea colorimetrică a concentrațiilor, cu ajutorul aparatelor numite colorimetre. În acest caz $I_1 = I_2$ și $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$ deci produsul $C_1 x_1 = C_2 x_2$. Dacă una din soluții este de concentrație cunoscută C_1 (etalon), prin măsurarea celor două grosimi x_1 și x_2, se poate determina C_2.

În figura 4-40 este redată schema colorimetrului Dübosque, cu care se compară intensitatea luminii ce străbate cele două soluții de grosime x_1 și x_2 și concentrații C_1 și C_2. Prin va-

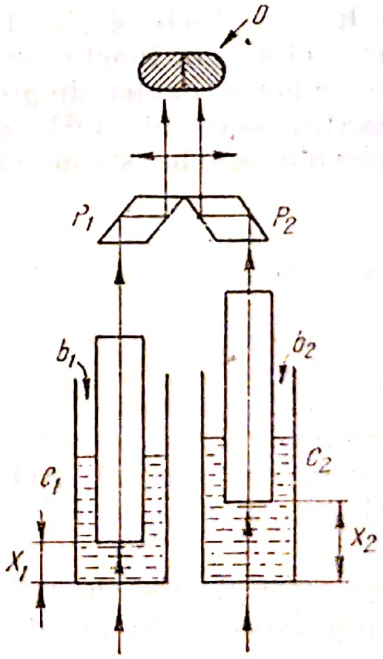


Fig. 4-40. Colorimetru Dübosque: O — ocular; P_1 și P_2 — prisme; b_1 și b_2 — baghete; C_1 și C_2 — concentrațiile celor două soluții; x_1 și x_2 – grosimile celor două straturi de soluție.

Scanned with OKEN Scanner

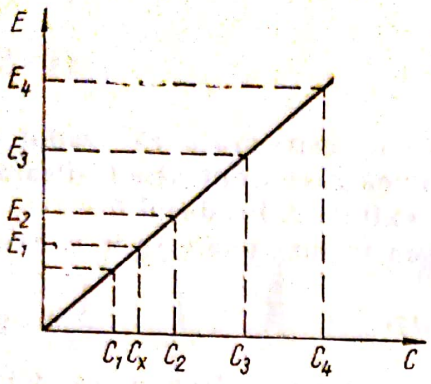


Fig. 4-41. Variația extincției cu concentrația.

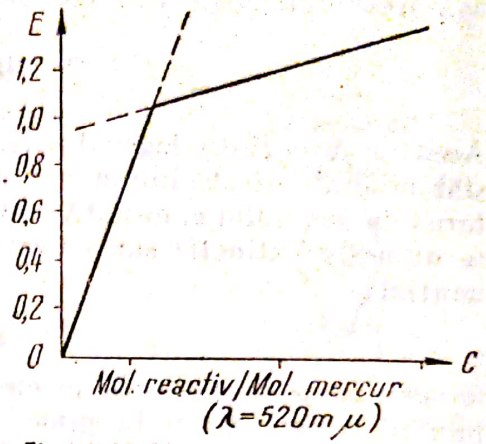


Fig. 4-42. Variația extincției cu concentrația reactantului.

riația lui x_1 și x_2 se poate ajunge la egalizarea intensităților luminoase. Aceasta se realizează prin imersia în cuvele de soluții cu concentrația C_1 și C_2 a unor baghete de sticlă, de diferite adîncimi b_1 și b_2. Compararea intensităților luminoase în ocularul aparatului O se face vizual.

Determinarea concentrațiilor soluțiilor se poate face și fără a utiliza o soluție de comparație, cu ajutorul spectrofotometrului și legii (4—89), deoarece produsul εCx arată că extincția E este funcție de concentrație, dacă x se menține constant. Pentru aceasta se măsoară intensitatea luminii ce străbate soluția, respectiv E, în comparație cu dizolvantul pur. Măsurarea se face vizual sau cu ajutorul celulei fotoelectrice (figura 4-39). Reprezentînd grafic $E=f(C)$ se obțin drepte cu ajutorul cărora se poate determina concentrația soluțiilor necunoscute (figura 4-41).

Metoda spectrofotometrică este larg utilizată în studiul combinațiilor complexe, indicînd atît raportul de combinare între parteneri, cît și stabilitatea compușilor formați. Pentru aceasta se folosește metoda variațiilor continue a lui P. Job și G. Urbain sau alte variante ale acesteia. Urmărind extincția E în funcție de concentrația reactanților (figura 4-42) se observă schimbarea pantei dreptei la raportul de combinare al partenerilor (1:1), pentru sistemul Hg^{2+}: difenilcarbazona. Pentru calculul stabilității complexului se folosește metoda tangentei la curbă, descrisă la capitolul (4.3.1.3).

Scanned with OKEN Scanner

Partea a II-a

TERMODINAMICA CHIMICĂ

5

PRINCIPIILE TERMODINAMICII

5.1. Noțiuni și mărimi fundamentale în termodinamică

Termodinamica studiază legile transformării energiei și mai ales a celei calorice, în alte forme de energie. Termodinamica fenomenologică deduce legile ei, dintr-un număr mic de postulate—principiile termodinamicii—care sînt o consecință a rezultatelor experienței, fără a apela la structura intimă a materiei. Acest caracter deductiv conferă o deosebită siguranță raționamentelor și rezultatelor ei, dar și un caracter abstract, forța metodei fiind limitată de imposibilitatea unui studiu de profunzime. Principiile termodinamicii sînt adevăruri cu caracter de axiomă, impuse de practică; ele nu se pot demonstra teoretic, ci doar enunța și aplica în practică. Termodinamica statistică pleacă de la structura moleculară a substanțelor și folosește reprezentări structurale care sînt în continuă perfecționare. Ea deduce legi care guvernează fenomenele dintr-un ansamblu mare de particule în continuă mișcare și interacție reciprocă. Legătura dintre termodinamică și teoria moleculară a materiei se realizează prin calculul proprietăților macroscopice ale corpurilor din proprietățile moleculelor, cunoscînd legile de repartiție ale ansamblelor de molecule pentru diferitele lor stări și legile lor de interacție.

Deși termodinamica statistică permite o înțelegere mai profundă a legilor termodinamice (reclamînd însă și un aparataj matematic mai complicat) cele mai importante rezultate obținute pînă în prezent le are termodinamica fenomenologică. Principiile termodinamicii au numeroase aplicații în sistemele omogene și eterogene, în teoria transformărilor de fază, în teoria proceselor ireversibile, la mașinile termice, motoarele cu ardere internă, la elementele galvanice etc.

Termodinamica se aplică sistemelor compuse dintr-un număr mare de particule care evoluează în intervale de timp finite, dar nu și sistemelor infinite (universul).

Scanned with OKEN Scanner

Un sistem macroscopic care schimbă căldură și lucru mecanic cu mediul înconjurător se numește sistem termodinamic. Din punct de vedere al relațiilor cu mediul înconjurător, sistemele termodinamice pot fi:

— sisteme izolate, care nu schimbă nici masă, nici energie cu mediul exterior;

— sistem închis, care nu au schimb de masă cu mediul exterior;

— sisteme adiabatice, care nu schimbă energie (căldură) cu exteriorul;

— sisteme deschise, care schimbă atît masă cît și energie cu mediul exterior.

Din punct de vedere al constituției, sistemele pot fi:

— omogene, care prezintă în toată întinderea lor proprietăți macroscopice identice (formînd o singură fază);

— eterogene, care prezintă variații în salturi ale proprietăților macroscopice (la suprafața de separație dintre fazele componente).

Factorii macroscopici care caracterizează un sistem termodinamic, se numesc parametri termodinamici de stare. Ei pot fi independenți de masa sistemului sau de numărul de particule care îl formează (presiunea, temperatura, densitatea, căldura specifică, indicele de refracție etc.), numiți parametri intensivi, sau dependenți și proporționali cu numărul de particule (masa, volumul, numărul de moli etc.), numiți parametri extensivi sau aditivi.

Valoarea unei mărimi intensive poate fi aceeași în diferite puncte ale sistemului sau se poate schimba de la un punct la altul. O fază formată dintr-un corp pur, are în general toate proprietățile intensive determinate univoc, dacă se cunosc două dintre ele. Considerînd două asemenea proprietăți φ_a și φ_b, orice altă proprietate intensivă a fazei considerate φ_i se poate exprima în funcție de primele două:

$$\varphi_i = \varphi_i(\varphi_a, \varphi_b) \qquad (5-1)$$

Funcția φ_i se numește funcție de stare, iar mărimile φ_a și φ_b sînt variabile de stare (adesea presiunea și temperatura).

O proprietate extensivă φ_e a unei faze pure, depinde atît de variabilele conținute în relația (5—1), cît și de masa totală, g, a fazei:

$$\varphi_e = \varphi_e(\varphi_a, \varphi_b, g) \qquad (5-2)$$

Totalitatea parametrilor independenți, care nu depind de istoria anterioară a sistemului și sînt determinați numai de starea lui, la un moment dat, se numesc funcții de stare.

Starea unui sistem termodinamic este complet determinată, dacă se cunosc variabilele de stare care îl caracterizează: temperatura, presiunea și variabila de compoziție.

Trecerea unui sistem termodinamic dintr-o stare în alta determină un proces termodinamic, care evoluează de la o stare inițială (1), pe un drum oarecare, la o stare finală (2). În cursul unui proces în care se modifică una sau mai multe variabile de stare, sistemul schimbă căldură sau lucru mecanic cu mediul extern. Procesele termodinamice se pot clasifica din mai multe puncte de vedere.

După modul de desfășurare, pot exista procese reversibile la care sistemul poate fi readus în starea inițială, sau ireversibile la care nu mai poate avea loc transformarea inversă.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea este un parametru de stare intensiv, definindu-se ca componenta normală a forței ce acționează pe unitatea de suprafață. Termenul dimensional al presiunii este ($ML^{-1}T^{-2}$).

Volumul este un parametru de stare extensiv, dependent de temperatură și presiune, prin ecuația de stare termodinamică. Pentru faze omogene pure, volumul molar depinde numai de parametri intensivi: $V = V(T, P)$, iar pentru faze multicomponente, volumul depinde și de numărul de moli (parametru extensiv) ai componentului $V = V(T, P, n_1, n_2 \ldots n_i)$.

Dependența volumului de temperatură în condiții izobare este dată de legea G a y - L u s s a c:

$$V = V_0(1 + \alpha t) \text{ unde } \alpha = \frac{1}{273{,}16} \qquad (5-3)$$

iar V_0 este volumul gazului la 0°C și presiunea de 1 atm.

Izoterma gazelor ideale, se exprimă prin legea Boyle-Mariotte:

$$(pV)_T = \text{constant} \qquad (5-4)$$

Variațiile parțiale ale volumului cu temperatura și presiunea (exprimate prin cele două legi) se reunesc în ecuația termodinamică de stare a gazului ideal, numită legea generală a gazelor. Dacă sistemul este caracterizat în starea inițială de parametrii: P_0 (presiunea de 1 atm), V_0 (22,41 l) și T_0 (237,16° K), iar în starea finală de parametrii P. V și T, combinarea relațiilor (5—3) și (5—4) conduce la:

$$PV = \frac{P_0 V_0}{T_0} T = RT \qquad (5-5)$$

Raportul P_0V_0/T_0 definește constanta universală a gazelor R, cu termenul dimensional $ML^2T^{-2}\theta^{-1}\,mol^{-1}$ (θ fiind simbolul dimensional al temperaturii termodinamice).

$R = 8{,}31 \cdot 10^7$ erg/molK = 8,31 J/molK = 1,98 cal/molK = = 0,082 l atm/molK

Ecuația de stare a gazului ideal pentru n moli devine:

$$PV = nRT \qquad (5-6)$$

Forma analitică a diferențialei totale dV, pentru o fază cu compoziție constantă este:

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP \qquad (5-7)$$

Pentru amestecuri de gaze, volumul sistemului se compune aditiv din volumele molare ale componenților puri: V_1, V_2, V_3 .... V_K:

$$V = n_1V_1 + n_2V_2 + \ldots + n_KV_K = \sum_{i=1}^{i=K} n_iV_i \qquad (5-8)$$

Ecuația (5—8) se extinde și la presiuni, în cazul amestecurilor de gaze ideale, sub forma legii lui D a l t o n: presiunea totală a unui amestec este egală cu suma presiunilor parțiale ale gazelor ideale componente. Presiunea

Scanned with OKEN Scanner

parțială a unui gaz din amestec este presiunea măsurată în ipoteza în care gazul respectiv poate ocupa tot volumul care îi stă la dispoziție. Astfel presiunea gazului, i, este:

$$P_i = \frac{n_i}{V} RT \qquad (5-9)$$

iar presiunea totală a amestecului P este:

$$P = \sum_{i=1}^{i=K} n_i \frac{RT}{V} \qquad (5-10)$$

Raportul dintre presiunea parțială a unui gaz P_i și presiunea totală a amestecului P, reprezintă fracția molară X_i a acelui gaz în amestec:

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{i=K} n_i} = X_i \qquad (5-11)$$

Calculul aditiv al volumului, din volumele componentelor este valabil numai pentru sistemele perfecte de gaze ideale.

5.1.1. Mărimi molare parțiale

Tratarea termodinamică a sistemelor formate din mai mulți componenți cere stabilirea unei corelații între proprietățile componenților puri și cele ale componenților din sistem. O mărime a sistemului se poate calcula numai în anumite cazuri aditiv, din mărimile componenților puri (de exemplu masa). Mărimile extensive prezintă această proprietate, cu condiția ca între componenți să nu aibă loc interacții. Se remarcă, pentru majoritatea mărimilor termodinamice extensive ale sistemelor multicomponente, abateri de la aditivitate, ceea ce indică de fapt existența acestor interacții.

Considerînd un sistem format din mai mulți componenți miscibili (amestec gazos, soluție lichidă sau amestec omogen de solide), să presupunem că este deschis și poate accepta din exterior cantități diferite din diverșii componenți. Compoziția sa se poate schimba și în urma unor reacții chimice care pot avea loc în sistem. Dacă se consideră o proprietate oarecare extensivă Y a sistemului (volumul, energia, entalpia, capacitatea calorică etc.) dependentă de parametrii de stare și de compoziție $Y = Y\ (T,\ P,\ n_1,\ n_2 \ldots n_i)$, variația elementară a acestei mărimi, determinată de variația infinitezimală a compoziției sistemului, va fi:

$$dY = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1}\right)_{T,P,n_1,n_2 \ldots n_i} dn_1 + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2}\right)_{T,P,n_1,n_2 \ldots n_i} dn_2 + \ldots + \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_1,n_2 \ldots n_i} dn_i \qquad (5-12)$$

Se consideră că parametrii de stare termodinamică se mențin constanți. G. N. Lewis a definit mărimea molară parțială Y'_i, a componentului i, derivata parțială a lui Y în raport cu n_i, la parametri de stare și compoziție constanți:

$$Y'_i = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_i}\right)_{T,\,P,\,n_i} \qquad (5-13)$$

Scanned with OKEN Scanner

Conform definiției (5—13) ecuația (5—12) ia forma:

$$(dY)_{P,T}=Y'_1dn_1+Y'_2dn_2+\ldots+Y'_idn_i$$

sau: $$(dY)_{T,P}=\sum_1^i Y'_i\,dn_i \qquad (5-14)$$

Mărimea molară parțială se mai exprimă ca limita raportului dintre creșterea unei mărimi de ansamblu ΔY și numărul de moli Δn_i adăugați sistemului, la parametri de stare și compoziție constanți, cînd Δn_i tinde către zero:

$$\lim_{\Delta n_i\to 0}\left(\frac{\Delta Y}{\Delta n_i}\right)_{T,P,n_i}=Y'_i \qquad (5-15)$$

Dacă proprietatea extensivă este volumul $V=V(P, T, n_1, n_2 \ldots n_i)$ diferențiala totală a volumului în cazul cel mai simplu al unui sistem format din doi componenți va fi (la presiune, temperatură și compoziție constantă):

$$dV=\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2}dn_1+\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_2}dn_2 \qquad (5-16)$$

Dacă se introduc volumele molare parțiale:

$$V'_i=\left(\frac{\partial V}{\partial n_1}\right)_{P,T,n_1,n_2} \text{ și } V'_2=\left(\frac{\partial V}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1,n_2} \qquad (5-17)$$

care arată variația volumului de ansamblu în funcție de adaosul unui mol din fiecare component, la presiune, temperatură și compoziție constantă, se obține diferențiala totală:

$$dV=V'_1dn_1+V'_2dn_2 \qquad (5-18)$$

Volumul total V se obține prin integrare directă:

$$V=\int_0^V dV=V'_1\int_0^{n_1}dn_1+V'_2\int_0^{n_2}dn_2=n_1V'_1+n_2V'_2 \qquad (5-19)$$

Această ecuație ne arată că volumul sistemului considerat se compune aditiv din volumele molare parțiale ale componenților. Relația (5—19) este valabilă pentru amestecuri cu interacții, așa cum în cazul unui amestec ideal (lipsit de interacții) volumul total se compune aditiv din volumele molare ale componenților (5—8).

Împărțind ecuația (5—19) prin Σn_i, se obține volumul molar mediu V_m:

$$V_m=\frac{V}{n_1+n_2}=X_1V'_1+X_2V'_2=(1-X_2)V'_1+X_2V'_2 \qquad (5-20)$$

Reprezentînd grafic ecuația (5—20) se obține dreapta $V_m=F(X_2)$ din figura (5-1), care taie axele la ordonatele V'_1 și V'_2. În realitate volu-

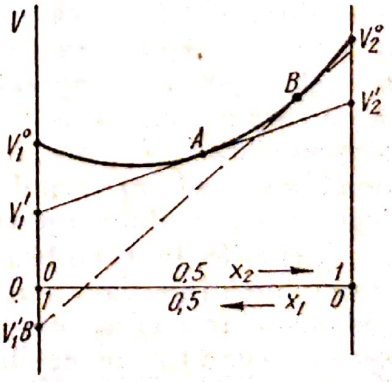


Fig. 5-1. Variația volumului molar mediu cu compoziția.

mul la amestecare este dat de o curbă care unește punctele V_1° și V_2°, volumele molare ale celor două componente pure. Din grafic se vede că volumul amestecului trece printr-un minim și panta curbei, într-un punct oarecare A este dată de diferența volumelor molare parțiale, adică ele se obțin prin prelungirea tangentei în punctul A până la intersecția cu ordonatele ($X_2=0$ și $X_2=1$). Volumul molar parțial poate avea și valori negative, spre deosebire de volumul, V, după cum se poate vedea din tangenta la punctul B al amestecului, care intersectează ordonata ($X_2=0$) la valori negative (V'_{1B}). Semnificația fizică a acestui lucru este că la adaosul unui mol din componentul 1, la un mare volum de amestec (pentru a nu schimba proporția) de compoziție B, volumul amestecului scade în loc să crească, adică amestecarea decurge cu contracție de volum.

Pentru ca la adaosul unui mol dintr-un component, practic concentrația să nu se modifice, trebuie ca volumul inițial al sistemului să fie foarte mare în comparație cu volumul molar al componentului respectiv. Astfel dacă la un amestec echimolar de apă și alcool etilic (volum foarte mare) se adaugă 18 cm³ de apă, creșterea volumului total va fi de 16,5 cm³, ceea ce reprezintă volumul molar parțial al apei pentru soluția dată. Fenomenul se explică prin interacțiile dintre componenți, care înlătură caracterul aditiv al mărimii pentru întregul sistem, în raport cu mărimile molare ale componenților.

Un mol de metanol ocupă 40,5 cm³. Dacă acesta se adaugă la o soluție de metanol-apă (cu fracția molară $X=0,2$) dar cu un volum mare, creșterea de volum va fi de 37,7 cm³. Aceasta reprezintă volumul molar parțial al metanolului la soluția respectivă.

Volumul molar parțial al unui corp dizolvat este determinat și de natura solventului.

5.2. Temperatura. Principiul zero al termodinamicii

Temperatura reprezintă parametrul de stare cel mai important din termodinamică, dar și cel mai dificil de definit. Spre deosebire de presiune și volum temperatura nu poate fi exprimată prin mărimi simple; fiind măsura globală a intensității agitației termice a moleculelor, este o variabilă de stare intensivă, cu caracter statistic. Temperatura redă ideea intuitivă de cald și rece, indicînd dacă un sistem își menține echilibrul termic în contact cu alte sisteme. Pentru măsurarea ei obiectivă se folosesc anumite proprietăți fizice ale corpurilor, precum și constatarea că două corpuri puse în contact, unul cald și altul rece, își egalează temperatura ajungînd la echilibru termic. Dacă dintre cele două corpuri, unul este foarte mic în comparație cu al doilea, cel mic va lua temperatura celui mare, fără să i-o modifice în mod apreciabil. De aici rezultă două concluzii: a) corpul mic poate funcționa drept termometru pentru cel mare și b) corpul mare poate juca rolul de termostat pentru cel mic.

Corpurile în echilibru termic au o proprietate comună: temperatura. Formularea riguroasă a acestei constatări reprezintă principiul zero al termodinamicii: într-un sistem izolat, format dintr-un număr de corpuri în contact termic, condiția de echilibru este egalitatea parametrului termic intensiv. Timpul necesar stabilirii echilibrului termic depinde de diferența de temperatură dintre corpuri și de raportul maselor lor.

Scanned with OKEN Scanner

Drept termometru va funcţiona orice corp care are o proprietate X măsurabilă, care variază în mod univoc şi reproductibil cu temperatura. Proprietatea X poate fi: presiunea unui gaz la volum constant sau volumul său la presiune constantă, rezistenţa electrică a unui conductor, tensiunea electromotoare a unui termocuplu, susceptibilitatea magnetică etc.

Pentru măsurarea temperaturii este necesară şi definirea unei scări de temperatură. Procedeul cel mai simplu este alegerea a două puncte uşor de reprodus, la care se măsoară proprietatea X a sistemului folosit ca termometru. În ţara noastră s-a adoptat scala Celsius (sau centigradă), avînd ca puncte de reper, cele două puncte de transformare fizică a apei: punctul triplu în absenţa aerului (0°C) şi punctul de fierbere (100°C).

Proprietatea X variază cu temperatura după relaţia:

$$X=X_0(1+\alpha t) \quad \text{de unde} \quad t=\frac{1}{\alpha}\,\frac{X-X_0}{X_0} \tag{5—21}$$

Pentru $t=100$, unitatea de scală, α, este

$$\alpha=\frac{X_{100}-X_0}{100X_0} \quad \text{sau} \quad t=100\,\frac{X-X_0}{X_{100}-X_0} \tag{5—22}$$

S-a constatat experimental că temperatura măsurată într-un termometru cu gaz la presiune constantă în funcţie de proprietatea termometrică are o valoare limită cînd volumul tinde către zero:

$$\lim_{V\to 0} t=t^x=\lim_{V\to 0}\frac{1}{\alpha}\,\frac{V-V_0}{V_0}=\lim\frac{V-V_0}{V_{100}-V_0}\,100=-273{,}16 \tag{5—23}$$

$$\text{respectiv:}\quad \alpha^x=\lim_{V\to 0}\frac{V_{100}-V_0}{100V_0}=\lim_{V\to 0}\frac{T_{100}-T_0}{100T_0} \tag{5—24}$$

(ţinînd cont de proporţionalitatea volumului cu temperatura), iar pentru $T_{100}-T_0=100$ rezultă:

$$\alpha^x=\frac{1}{T_0} \tag{5—25}$$

În figura (5-2) este redată dependenţa $V=V(t)$ din ecuaţia (5—3). Se observă că scala gazului ideal (luat ca etalon) este unică, iar punctul ei de zero corespunde valorii $t=-273{,}16$°C. Prin definiţie:

$$T=T_0+t=273{,}16+t \tag{5—26}$$

este temperatura termodinamică, avînd ca unitate gradul Kelvin (K) care reprezintă fracţiunea 1/273,16 din temperatura termodinamică a punctului triplu al apei. Temperatura pe scala Celsius (t) are ca unitate gradul Celsius, care este riguros egal cu gradul Kelvin. Unitatea scalei Celsius fiind riguros egală cu unitatea de scală termodinamică, diferenţele de temperatură pot fi exprimate atît în

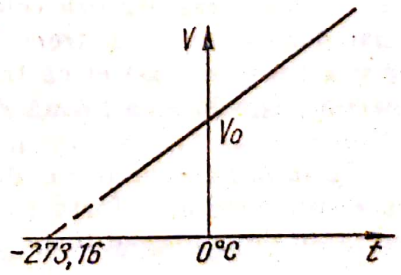


Fig. 5-2. Legea lui Gay-Lussac.

grade Celsius, cît și în grade Kelvin. Corespondența între cele două scale este dată de relația (5—26).

Scala absolută a temperaturilor bazată pe principiul II al termodinamicii, are ca origine temperatura de zero absolut, care corespunde valorii —273,16°C, iar indicațiile sale coicid cu temperatura măsurată cu un termometru cu gaz (teoretic ideal). Introducerea scalei absolute înlătură particularitățile substanțelor termometrice, iar noțiunea de temperatură capătă un conținut mai puțin empiric.

La recomandarea „Comitetului Internațional de Termometrie" scala practică internațională de temperatură (I.P.T.S.) stabilită în 1948 a fost înlocuită în 1968, fiind suplimentată cu noi puncte fixe, extinzîndu-se limita inferioară a scalei (din 1948), de la p.f. al oxigenului (~90°K) pînă la punctul triplu al hidrogenului (~14°K), Scala din 1948 avea ca punct fix punctul de congelare al apei în prezența aerului la 1 atm. Diferența între punctul triplu al apei și punctul de congelare este:

$$T_{H_2O(triplu)} - T_{H_2O(congelare)} = 0{,}0100 \pm 0{,}0001°K \qquad (5-27)$$

Deoarece: $T_{H_2O(triplu)} = 273{,}16°K$

rezultă că: $T_{H_2O(congelare)} = 273{,}1500 \pm 0{,}0001°K$

Scala internațională de temperaturi se bazează exclusiv pe aplicarea a trei sisteme termometrice:

1) de la 14 la 904°K, termometru cu rezistență de Pt;
2) de la 904 la 1338°K, termocuplul Pt/Pt (90%) — Rh (10%);
3) peste 1338°K pirometrul optic.

5.2.1. Căldura — lucrul mecanic

Trecerea unui sistem dintr-o stare în alta, însoțită de un schimb de lucru mecanic sau căldură, cu mediul exterior, constituie o transformare specifică unui sistem termodinamic. Convențional se atribuie schimburilor energetice ale sistemelor cu mediul un anumit semn, atît energia calorică Q, cît și lucrul mecanic W, primite de sistem fiind considerate pozitive, în timp ce cantitățile de energie cedate de sistem sînt negative.

Noțiunea de căldură apare ca o consecință a diferenței de temperatură dintre două corpuri. Unui sistem i se poate transmite căldură punîndu-l în contact cu o sursă termică, cu o temperatură mai ridicată decît a sa. Căldura este o formă de energie, consecință a mișcării dezordonate a atomilor și moleculelor, care rezultă din celelalte forme de energie, cu ușurință. Energia mișcării dezordonate nu trece însă de la sine în forma ordonată de energie din care a provenit, astfel că transformarea energiei termice a unui corp în lucru mecanic sau în altă formă de energie se poate face numai limitat, în mașinile termice.

Termodinamica preia definiția lucrului mecanic formulată în mecanică, ca produsul dintre forță și deplasarea punctului de aplicație a forței. Lucrul mecanic elementar al forței F care se deplasează pe distanța dl, va fi:

$$dW = -Fdl \qquad (5-28)$$

Cea mai uzuală formă de lucru mecanic în termodinamică, este lucrul mecanic de expansiune, produs de sistem sub acțiunea energiei calorice, împotriva presiunii externe P.

$$dW = -\frac{F}{S} S dl = -P dV \qquad (5-29)$$

Relația (5—29) arată că la comprimarea gazului ($dV<0$) sistemul primește lucru mecanic ($dW>0$,) iar la destindere ($dV>0$), se cedează lucru mecanic ($dW<0$).

Se mai poate observa că lucrul mecanic din relațiile (5—28) și (5—29) este produsul a doi factori: unul de intensitate și altul de capacitate. Factorii de intensitate sînt F și P, iar cei de capacitate l și V. În general rolul factorilor de intensitate îl joacă mărimile intensive, iar al celor de capacitate, mărimile extensive.

În mod analog, căldura (energia calorică) se poate exprima sub forma produsului dintre capacitatea calorică C și variația de temperatură dT prin formula calorimetrică:

$$dQ = C dT \qquad (5-30)$$

unde $C=\Sigma C_i m_i$, este factorul de capacitate, iar T cel de intensitate.

5.3. Principiul I al termodinamicii

Transformările materiei sînt determinate de intervenția energiei care poate acționa în diferite forma ca: energie mecanică, termică, electrică, radiantă etc. Aceste forme de energie sînt convertibile una în alta, fiind echivalente.

Principiul I al termodinamicii redă în formularea sa cea mai generală, extinderea principiului echivalenței asupra tuturor formelor de energie. El poate fi enunțat ca principiu al conservării energiei, contrazicînd posibilitatea existenței unui *perpetuum mobile de specia I*, conceput ca un mecanism care ar crea energie din nimic. El s-a fundamentat pe ideea lui R. Mayer, a proporționalității între căldura și lucrul mecanic care a generat-o, respectiv între lucrul mecanic produs și cantitatea de căldură consumată.

Echivalența dintre energia termică și cea mecanică a fost stabilită de Mayer și Joule, care în mod independent au determinat echivalentul mecanic al caloriei. Trebuiesc menționate și măsurătorile deosebit de exacte ale fizicianului român C. Miculescu. Valorile concordante ale echivalentului mecanic al caloriei, l-au condus pe Helmholtz la stabilirea faptului că J este o constantă universală:

$$J = -\frac{W}{Q} = -4{,}18 \text{ joul/cal} \qquad (5-31)$$

(semnul raportului se justifică prin convenția adoptată). Exprimînd cantitatea de căldură Q și lucrul mecanic W în aceleași unități, rezultă că:

$$Q = -W \text{ respectiv } Q+W=0 \qquad (5-32)$$

Relația (5—32) este valabilă pentru un sistem termodinamic, dacă în urma schimbului echivalent de căldură și lucru mecanic cu mediul exterior,

starea energetică a sistemului considerat nu s-a schimbat. În cazul general al unei transformări oarecare, în care starea finală a sistemului diferă de starea inițială, suma dintre căldura și lucrul mecanic, care însoțesc transformarea nu se mai anulează:

$$W+Q\neq 0 \qquad (5-33)$$

Un sistem poate nu numai să primească energie din exterior, sub o formă oarecare retrocedînd-o sub altă formă, el mai poate înmagazina energie, dacă suferă anumite transformări interne, devenind prin aceasta, mai bogat în energie. Astfel un sistem format dintr-un gaz ideal închis într-un cilindru cu piston (corp de pompă) poate prin încălzire să primească cantitatea de căldură Q: dacă însă se izolează corpul de pompă de exterior și se comprimă gazul, acesta va deveni mai bogat în energie prin înmagazinarea lucrului mecanic W. Atît cantitatea de căldură Q, cît și lucrul mecanic W, primite de sistem în cele două situații, servesc la creșterea energiei sistemului.

Se remarcă deci că diferitele corpuri pot avea pe lîngă energie potențială și cinetică și o anumită energie internă, care în termodinamică se notează cu U. Ea conține energia de translație, de rotație, de vibrație a moleculelor și atomilor, energia potențială și cinetică a electronilor, energia nucleonilor și ar trebui exprimată cu ajutorul ecuației lui Einstein:

$$U=mc^2 \qquad (5-34)$$

În termodinamică însă, se calculează doar variațiile acestei energii interne, care reprezintă o funcție de stare importantă.

Principiul I afirmă că energia (căldura și lucrul mecanic) schimbată de sistem cu exteriorul, provoacă modificarea energiei lui interne.

$$\Delta U=Q+W \text{ respectiv } dU=dQ+dW \qquad (5-35)$$

Variația de energie internă într-o transformare, este dată de diferența între energiile interne ale celor două stări:

$$\Delta U=U_2-U_1 \qquad (5-36)$$

finală (U_2) și inițială (U_1), deoarece energia internă este o funcție de stare, în timp ce cantitatea de căldură Q și lucrul mecanic W, depind de modul cum se face transformarea, fiind funcții de drum.

Energia internă U este o mărime extensivă, raportată însă la un mol, devine o mărime intensivă.

Fiind o funcție de stare, diferențiala dU va fi o diferențială totală exactă. Energia internă a unui sistem este o funcție univocă de variabilele: temperatură, volum și compoziție:

$$U=U(T,\ V,\ n_1,\ n_2 \ldots n_i) \qquad (5-37)$$

iar

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n_i} dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,n_i} dV+\sum_1^i U_i' dn_i \qquad (5-38)$$

unde:

$$U_i'=\left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j} \qquad (5-39)$$

este energia internă molară parțială.

Într-o transformare ciclică (de la starea 1 la starea 2 și din nou la starea 1), variația de energie internă este zero:

$$\oint dU=\int_1^2 dU_a-\int_2^1 dU_b=0 \quad \text{respectiv} \quad \Delta U_a=\Delta U_b \quad \text{sau:}$$

$$\Delta U=\Delta U_a-\Delta U_b=(Q+W)_a-(Q+W)_b=$$
$$=(Q_a-Q_b)+(W_a-W_b)=Q+W=0 \quad (5-40)$$

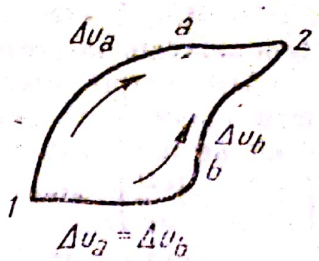


Fig. 5-3. Ciclu termodinamic pentru demonstrarea independenței lui U de drumul urmat.

Deci într-o transformare ciclică (figura 5-3) toată căldura primită de sistem este cedată sub formă de lucru mecanic, energia internă revenind la valoarea inițială.

Dacă în relația (5—35) se explicitează lucrul de volum (5—29), se obține:

$$dU=dQ-pdV \quad (5-41)$$

iar la volum constant: $(dU)_v=(dQ)_v$ (5—42)

sau prin integrare: $(\Delta U)_v=Q_v$ (5—43)

adică căldura absorbită de sistem la volum constant servește la creșterea energiei sale interne.

Adesea este avantajos să se formuleze principiul I al termodinamicii, alegînd ca variabile de stare presiunea și temperatura, deoarece constanta acestor parametri este mai des întîlnită în natură.

În aceste condiții se definește o nouă funcție de stare, entalpia (sau conținutul caloric) care depinde de presiune, temperatură și compoziție: $H=H(T, P, n_1, n_2 \ldots n_i)$

$$H=U+PV \quad (5-44)$$

Entalpia ca și energia internă este o proprietate extensivă a sistemului. Ea reprezintă suma dintre energia internă și lucrul mecanic efectuat de sistem pentru a ocupa volumul V la presiunea P.

Variația elementară a entalpiei se exprimă printr-o diferențială totală exactă, care fizic se traduce prin dependența sa numai de starea inițială și finală a sistemului:

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{P,n_i} dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_{T,n_i} dP+\sum_1^i H_i' dn_i \quad (5-45)$$

$$\text{unde } H_i'=\left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_i} \quad (5-46)$$

este entalpia molară parțială.

Diferențiala entalpiei H din relația (5—44) va fi:

$$dH=dU+pdV+VdP \quad (5-47)$$

în care prin înlocuirea lui $dU+pdV=dQ$ din (5—41) se obține:

$$(dH)_P=(dQ)_P \text{ sau } (\Delta H)_P=Q_P \quad (5-48)$$

Scanned with OKEN Scanner

Relaţia (5—48) arată că la presiune constantă, căldura absorbită de sistem serveşte la creşterea entalpiei acestuia.

Atît energia internă U cît şi entalpia H, în cazul gazelor perfecte (în ipoteza moleculelor punctiforme şi absenţei forţelor de coeziune) nu depind decît de temperatură, U_T şi H_T sînt constante, respectiv derivatele parţiale $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ şi $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ sînt zero.

Convenţia stabilită la capitolul (5.2.1.) rămîne valabilă şi pentru cantităţile de căldură schimbate de sistem cu mediul exterior. Astfel căldura absorbită de sistem la presiune constantă $Q_p = \Delta H$ sau la volum constant $Q_v = \Delta U$ se consideră pozitivă (procese endoterme) respectiv căldura degajată de sistem la presiune sau volum constant se consideră negativă (procese exoterme).

5.3.1. Capacităţi calorice

O consecinţă directă a principiului I este formularea capacităţilor calorice, mărimi termodinamice strict necesare exprimării funcţiilor termodinamice la diferite temperaturi.

Pentru a ridica temperatura unui corp cu un anumit număr de grade, este nevoie de o cantitate bine determinată de căldură. Căldura necesară pentru a ridica cu 1°C temperatura unui sistem în care n-au loc transformări de fază sau reacţii chimice, se numeşte capacitate calorică şi se notează cu C.

Raportată la 1 g de substanţă, capacitatea calorică se numeşte căldură specifică şi se notează cu c. În chimie se lucrează cu un mol sau atom gram, astfel că se defineşte capacitatea calorică molară sau căldura molară (şi atomică)

$$C = Mc \qquad (5-49)$$

Dacă sistemul conţine n_i moli de substanţă cu căldura molară C_i, sau m_i grame de substanţă cu căldura specifică c_i, atunci capacitatea calorică C' se obţine prin însumarea căldurilor molare pentru toţi molii substanţelor din sistem, sau a căldurilor specifice pentru toate gramele substanţelor din sistem. Adică:

$$C' = \sum_1^i n_i C_i = \sum_1^i m_i c_i \qquad (5-50)$$

Definiţia matematică a căldurii molare C se poate da, dacă se notează cu Q căldura primită de un mol de substanţă:

$$C = \frac{dQ}{dT} \qquad (5-30)$$

Valoarea capacităţii calorice depinde de condiţiile în care se face încălzirea, izocore sau izobare:

$$C_v = \frac{dQ_v}{dT} = \frac{dU}{dT} \text{ capacitate calorică izocoră} \qquad (5-51)$$

$$C_p = \frac{dQ_p}{dT} = \frac{dH}{dT} \text{ capacitate calorică izobară} \qquad (5-52)$$

Scanned with OKEN Scanner

Între cele două capacităţi calorice există o relaţie care poate fi dedusă pornind de la expresia entalpiei prin derivare în raport cu temperatura şi ştiind că pentru un gaz ideal $PV=RT$:

$$\frac{dH}{dT}=\frac{dU}{dT}+\frac{d}{dT}(PV)=\frac{dU}{dT}+\frac{d}{dT}(RT)=\frac{dU}{dT}+R$$

respectiv:

$$C_P=C_V+R \tag{5—53}$$

Experimental C_P se determină măsurînd într-un calorimetru cantitatea de căldură Q necesară pentru a încălzi un mol dintr-o substanţă de la T_1 la T_2 ($\Delta T=T_2-T_1$). În cazul gazelor se trece o cantitate de gaz încălzit la T_2 printr-o serpentină cufundată într-un calorimetru şi se măsoară cantitatea de căldură cedată de gaz (calorimetrului) prin răcirea acestuia la T_1.

Capacitatea calorică depinde de natura sistemului şi de cantitatea corpurilor prezente, fiind o proprietate extensivă.

5.3.1.1. *Capacităţi calorice ale gazelor*

Teoria capacităţilor calorice s-a fundamentat prin calcule statistice clasice şi cuantice. Ecuaţiile stabilite au fost verificate cu ajutorul datelor experimentale disponibile. Rezultatele măsurătorilor demonstrează că valorile capacităţilor calorice la gazele monoatomice sînt practic independente de temperatură. De exemplu pentru argon, capacitatea calorică rămîne invariabilă între 80 şi 3000°K. La gazele bi sau poliatomice se constată variaţii ale capacităţilor calorice cu temperatura.

Explicarea dependenţei capacităţii calorice a gazelor de atomicitatea moleculelor, s-a putut face pe baza principiului echipartiţiei energiei, după care energia se repartizează uniform pe cele f grade de libertate ale moleculei:

$$U=\frac{f}{2}RT \tag{5—54}$$

iar capacitatea calorică la volum constant este

$$C_V=f\frac{R}{2} \tag{5—55}$$

Mişcarea de translaţie poate fi descompusă în cele trei componente după cele 3 direcţii ale spaţiului (3 grade de libertate), fiecărui grad de libertate îi revine deci pentru un mol energia $1/2\ RT$. Pentru capacitatea calorică izocoră se obţine:

$$C_V=\frac{dU}{dT}=\frac{3}{2}R\sim 3\ \frac{\text{cal}}{\text{grd}}$$

iar pentru capacitatea calorică izobară rezultă:

$$C_P=\frac{3}{2}R+R=5/2R\sim 5\ \frac{\text{cal}}{\text{grd}}$$

Extinzînd acest raţionament şi pentru alte grade de libertate decît cele de translaţie, se poate calcula capacitatea calorică a moleculelor bi şi poliatomice.

Scanned with OKEN Scanner

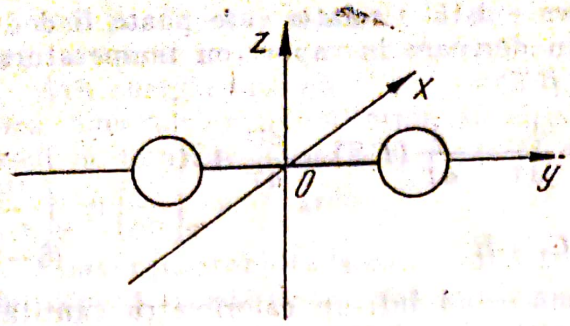


Fig. 5-4. Schema unei molecule biatomice; rotația în jurul axei OY se face fără consum de energie.

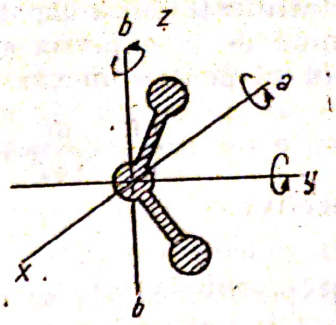


Fig. 5-5. Modelul unei molecule triatomice cu trei axe de rotație.

Gazele cu molecule biatomice au cinci grade de libertate întrucît pe lîngă mișcarea de translație, moleculele mai pot efectua și mișcări de rotație în jurul celor două axe perpendiculare pe axa de legătură a atomilor (*OZ* și *OX* în figura 5—4). Rotația în jurul axei *OY* se face fără consum de energie, datorită momentului de inerție foarte mic. Rezultă pentru capacitatea calorică izocoră și izobară următoarele valori:

$$C_V=\frac{dU}{dT}=\frac{5}{2}R\sim 5\ \frac{cal}{grd} \quad \text{și} \quad C_P=\frac{dH}{dT}=\frac{5}{2}R+R=\frac{7}{2}R\sim 7\ \frac{cal}{grd}$$

La gazele tri și poliatomice neliniare, nu se mai poate stabili o axă de rotație privilegiată și mișcarea de rotație ca și cea de translație contribuie cu cîte trei grade de libertate la energia internă (figura 5-5). Pentru capacitățile calorice se obțin valorile:

$$C_V=\frac{dU}{dT}=\frac{6}{2}R\sim 6\frac{cal}{grd} \quad \text{și} \quad C_P=\frac{dH}{dT}=\frac{6}{2}R+R=\frac{8}{2}R\sim 8\ \frac{cal}{grd}$$

Cu mișcarea de translație și rotație, nu se epuizează însă posibilitățile de mișcare ale moleculelor poliatomice, fiind posibile și mișcări de vibrație ale atomilor componenți. O moleculă formată din N atomi, va avea $3N$ grade de libertate, dintre care trei vor fi de translație, trei de rotație și deci $3N-6$ de vibrație, pentru moleculele neliniare, respectiv $3N-5$ pentru cele liniare (care au numai două grade de libertate, de rotație). Energia de vibrație fiind cinetică și potențială, fiecare grad de libertate de vibrație, contribuie la energia internă cu dublul cotei prevăzute de principiul echipartiției energiei, adică cu RT (pentru un mol). Mișcările de translație, rotație și vibrație sînt însă cuantificate, astfel că pentru excitare este nevoie de o valoare minimă de energie (o cuantă) sau multipli ale acesteia. În general la gaze la temperaturi obișnuite, sînt excitate numai gradele de libertate de translație și rotație, cele de vibrație se excită la temperaturi superioare. De aceea principiul echipartiției energiei reprezintă numai o aproximare a realității, fără a indica precis și proporția în care la o anumită temperatură sînt excitate diferitele grade de libertate ale moleculelor.

Cum în general C_p se poate determina experimental, C_V se poate calcula din raportul $\gamma=C_p/C_V$. Raportul γ se poate obține la rîndul lui prin măsurarea vitezei sunetului în gazul respectiv:

$$V=\sqrt{\frac{P}{\rho}\gamma} \qquad (5-56)$$

unde P și ρ sînt presiunea și densitatea gazului. Din raportul γ se poate determina numărul de atomi din moleculă.

Din tabelul 5—1 se vede că odată cu creșterea numărului de atomi din moleculă, valorile calculate diferă de cele determinate experimental datorită contribuției gradelor de libertate de vibrație, care n-au fost luate în considerare. Contribuția acestora crește cu temperatura, de aceea apare justificată — pentru explicarea valorilor capacităților calorice — scindarea lor într-un termen independent de temperatură $C_V(0)$ și într-un termen variabil cu temperatura $C_V(T)$. Primul este asimilabil cu numărul gradelor de libertate de translație (f_{tr}) neafectate de temperatură, iar al doilea cu gradele de libertate interne ale moleculei, care se calculează din date statistice, ținînd cont de rotație, vibrație, energie electronică și nucleară:

TABELUL 5—1

Capacități calorice la unele gaze

Gaz	C_p	C_v	C_p-C_v	γ	γ din măsurători acustice
He	4,97	2,98	1,99	1,66	1,66
Hg(350°)	5,00	3,00	2,00	1,67	1,67
H_2	6,89	4,90	1,99	1,41	1,41
N_2	6,97	4,97	2,00	1,40	1,40
CO_2	8,97	6,97	2,03	1,29	1,31
H_2O(120°C)	8,55	6,41	2,14	1,33	1,30

$$C_V(0)\sim f_{tr} \text{ și } C_V(T)\approx f_r+f_v+f_e+f_n \qquad (5-57)$$

5.3.1.2. *Capacități calorice ale lichidelor și solidelor*

La lichide și solide, diferența C_P-C_V este de 0,2—0,4 cal/grd mol, adică cu aproape un ordin de mărime mai mic decît la gaze. Acest comportament se poate explica dacă se pornește de la relația principiului I (5—41) și se exprimă diferențiala totală dU prin derivatele parțiale în raport cu V și T, obținîndu-se:

$$dQ=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV+p\,dV \qquad (5-58)$$

Dacă se împarte cu dT și se pune condiția de presiune constantă se obține:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_P=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (5-59)$$

respectiv:

$$C_P-C_V=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \qquad (5-60)$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ este o presiune internă (coeziune), care la gaze perfecte tinde spre zero, deoarece la acestea atît energia internă U, cît și entalpia H depinde numai de temperatură (relația 5—54);

$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ este coeficientul de dilatare termică mult mai mic la lichide și solide

decît la gaze. Relația (5—60) explică diferențele $C_P - C_V$ mult mai mici la stările condensate decît la gaze (deși în acest caz termenul $(U)_T \neq 0$, atinge cîteva mii de atmosfere). Pe de altă parte ea reprezintă un alt mod de demonstrare a ecuației (5—53) pentru gaze perfecte.

În lipsa unor teorii pentru capacitățile calorice ale lichidelor, au fost propuse ecuații empirice pentru evaluarea lor, formulate cu ajutorul datelor experimentale, pentru lichide sau grupe de lichide cu caractere fizico-chimice apropiate, de tipul:

$$C_P = a + bT + cT^2 + \ldots + zT^m \qquad (5-61)$$

Capacitatea calorică a unui lichid este de obicei mai mare decît a vaporilor săi la aceeași temperatură și totodată capacitatea calorică a unui lichid la punctul de topire este mai mare decît a solidului respectiv. Astfel pentru apa lichidă la 100°C, C_P are valoarea de circa 18 cal/grd. mol în timp ce vaporii de apă la aceeași temperatură au C_P 8,6 cal/grd. mol; la 0°C gheața are C_P circa 9,1 cal/grd. mol.

În cazul solidelor, o regulă empirică stabilită de D u l o n g și P e t i t arată că căldura atomică a elementelor în stare solidă are o valoare de circa 6 calorii la temperatura ambiantă:

$$C_a = cA \simeq 6 \text{ cal/grd.} \qquad (5-62)$$

c fiind căldura specifică și A masa atomică a elementului.
Explicația acestei reguli se poate da cu ajutorul principiului echipartiției energiei, ținînd cont de mișcarea de vibrație a atomilor care compun rețeaua solidului. Dacă se consideră că fiecare atom are trei grade de libertate de vibrație, energia cinetică medie pentru un atom gram fiind 3/2 RT, iar energia potențială la fel 3/2 RT, energia totală pentru un atom gram este de 3 RT și capacitatea calorică la volum constant 3 $R \simeq 6$ cal/grd. mol. Acestei reguli i se supun majoritatea metalelor. Unele metale și cîteva elemente ușoare ca: beriliu, carbon (diamant), bor și siliciu au însă valori mai mici decît cele prevăzute de regula (5—62), după cum arată datele de mai jos:

Elementul	Pb	Mn	Pt	Ag	Ca	Al	B	C (diamant)
C_a cal/gr.	6,4	6,23	6,23	6,02	5,9	5,75	2,86	1,52

Regula D u l o n g - P e t i t apare ca o regularitate valabilă în condiții limită, pentru temperaturi care ating anumite valori, la care se realizează activarea completă a gradelor de libertate la atomi. Experimental s-a stabilit că la solide căldura atomică crește cu temperatura astfel că și elementele care au călduri atomice mai mici, se supun la temperaturi mai înalte regulii (5—62). Pe de altă parte și la elementele care se supun acestei reguli la temperatura obișnuită, se observă o scădere a căldurii specifice la temperaturi joase (în apropiere de zero absolut acestea tind către zero). Experiența arată că la temperaturi joase, capacitatea calorică este proporțională cu puterea a 3-a a temperaturii absolute, stabilindu-se astfel legea proporționalității de variație a lui C_p cu cubul temperaturii absolute:

$$C_p = aT^3 \qquad (5-63)$$

Calculul constantei de proporționalitate a, a fost făcut de D e b y e, pe baza mecanicii statistice. Tot D e b y e arată că la temperaturi mari,

Scanned with OKEN Scanner

C_P tinde spre valoarea limită dată de regula (5—62). Variația lui C_P cu temperatura este redată în figura 5-6 atît pentru substanțe simple, cît și pentru cele compuse. Variația lui C_P cu temperatura se explică prin aceea că la temperaturi joase nu contribuie toate gradele de libertate de vibrație la înmagazinarea energiei. În funcție de tăria legăturii dintre atomi, excitarea vibrațiilor poate avea loc la temperaturi mai joase sau mai înalte.

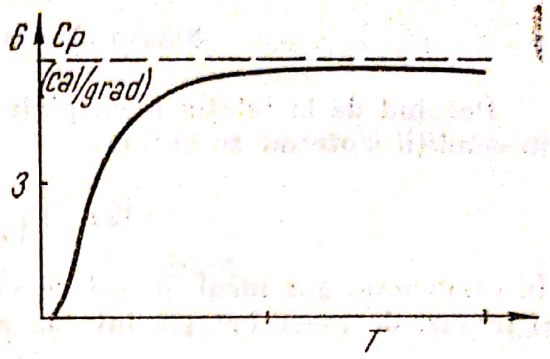


Fig. 5-6. Curba Debye pentru căldurile molare ale substanțelor solide.

La calculul căldurii molare a substanțelor solide compuse, se poate folosi o altă regulă empirică, cea a lui Neumann și Kopp care se enunță astfel: căldura molară a unei substanțe compuse este egală cu suma căldurilor atomice ale elementelor componente. Ținînd cont de regula (5—62), pentru o substanță compusă cu n atomi în moleculă, C_P se va calcula cu relația:

$$C_P = n \cdot 6 \text{ cal/grd. mol} \qquad (5—64)$$

Aplicabilitatea acestei reguli este și mai limitată decît a celei de la (5—62). Poate fi folosită pentru calcule aproximative, dacă pentru elementele care nu se supun regulii (5—62) se folosesc căldurile atomice de mai jos:

Elementul	C	H	B	Si	O	F	P	S
C_P cal/grd.	1,8	2,3	2,7	3,8	4,0	5,0	5,4	5,4

Aceste abateri se pot explica la fel ca în cazul anterior prin contribuția inegală a gradelor de libertate de vibrație, care în funcție de tăria legăturii interatomice, pot fi excitate la diferite temperaturi, după natura substanței. În general compușii cu legături ionice respectă legea mai bine decît cei cu legături covalente (mai puternice).

În tabelul (5—2) sînt date capacitățile calorice C_P, pentru o serie de compuși ionici, în comparație cu cele pentru metalul component. Din diferență se calculează C_P pentru nemetal.

Capacități calorice la compuși solizi TABELUL 5–2

Compus	CaO	CuO	PbO	HgO	CuS	PbS	HgS
C_p	10,25	10,30	11,35	10,64	11,89	11,80	12,08
C_p (metal)	6,20	5,88	6,40	6,65	5,88	6,40	6,65
C_p (nemetal)	4,05	4,42	4,95	3,99	6,01	5,40	5,43

5.3.2. Enunțuri particulare ale principiului I

Principiul I al termodinamicii se formulează simplificat pentru procesele desfășurate în condiții izoterme, izobare, izocore și adiabatice. Acestor transformări le corespund pe lîngă formulările restrînse ale principiului I și ecuații caracteristice între parametrii de stare ai sistemelor (pentru simplitate, variabila de compoziție se menține constantă).

Scanned with OKEN Scanner

5.3.2.1. *Transformarea izotermă*

Pornind de la relaţia principiului I al termodinamicii sub forma (5—58), în condiţii izoterme se obţine:

$$dQ_T = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]dV \qquad (5-65)$$

În cazul unui gaz ideal, lucrul de volum se transformă cantitativ în căldură şi invers, deoarece energia internă a gazului ideal este exclusiv o funcţie de temperatură (U_T =const. şi $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$) deci:

$$dQ_T = P\,dV \qquad (5-66)$$

sau pentru o transformare integrală:

$$Q_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV = RT \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad (5-67)$$

iar lucrul mecanic este conform relaţiei (5—32):

$$W_{12} = -Q_{12} = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \qquad (5-68)$$

În virtutea legii Boyle-Mariotte, relaţia (5—68) se poate scrie:

$$W_{12} = -Q_{12} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (5-69)$$

Într-o comprimare izotermă, lucrul mecanic este egal cu căldura cedată de sistem termostatului, iar în expansiunea izotermă, lucrul mecanic efectuat este egal cu cantitatea de căldură luată de la termostat de către sistem. În transformările izoterme, lucrul mecanic şi căldura depind numai de raportul presiunilor (volumelor) caracteristice stărilor iniţiale şi finale ale gazului ideal.

Trecînd în ordonată P şi în abscisă V, lucrul mecanic va fi redat de aria 1, 2, V_2, V_1 cuprinsă între curba izotermei PV=const. şi axa absciselor, sau de aria 1, 2, P_2, P_1 cuprinsă între curba izotermei şi axa ordonatelor (fig. 5—7). Acest tip de diagramă poartă numele de diagramă Clapeyron.

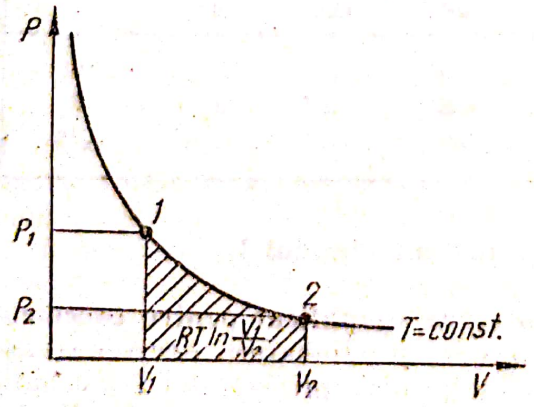


Fig. 5-7. Lucru de detentă izotermă a gazului perfect în diagramă Clapeyron.

5.3.2.2. *Transformarea izocoră*

În transformarea izocoră lucrul de volum fiind inexistent, principiul I se formulează simplificat prin relaţia (5—42), respectiv (5—43), cantitatea de căldură schimbată de sistem cu mediul exterior afectează numai energia sa internă, modificînd deci temperatura. Variabilele caracteristice stării

inițiale și finale ale unui sistem supus transformării izocore se află între ele în raport direct, astfel că ecuația specifică procesului este:

$$\frac{P_1}{P_2}=\frac{T_1}{T_2} \qquad (5-70)$$

5.3.2.3. *Transformarea izobară*

În transformările izobare se exclud variațiile de presiune și principiul I este redat de ecuația (5—48), efectul termic măsurînd variația de entalpie a sistemului. În acest caz se disting două variante, pentru care lucrul mecanic este dat de relația:

$$W_{12}=-P(V_2-V_1) \qquad (5-71)$$

a) cînd în urma unei reacții chimice se formează un gaz al cărui volum este $v=nV$, transformarea este izobar-izotermă:

$$-W_{12}=P(v_2-v_1)=P(n_2V-n_1V)=\Delta nPV=\Delta nRT \qquad (5-72)$$

b) cînd se produce dilatarea termică a unui gaz în condiții izobare:

$$-W_{12}=P\Delta V=R\Delta T \qquad (5-73)$$

Dacă se reprezintă grafic trecînd în ordonată presiunea și în abscisă volumul, lucrul mecanic este redat de aria ABV_1V_2 cuprinsă între dreapta izobară $p=$ct, abscisă și limitele de volum (figura 5-8).

La dilatarea termică cantitatea de căldură primită de gaz este transformată în lucrul de destindere (la $p=$constant).

La comprimare, gazul primește lucru mecanic și trebuie răcit pentru eliminarea căldurii produse. Între parametrii de stare, volum și temperatură se stabilește ecuația caracteristică procesului izobar:

$$\frac{V_1}{V_2}=\frac{T_1}{T_2} \qquad (5-74)$$

5.3.2.4. *Transformarea adiabată*

În transformarea adiabată (expansiune sau comprimare) se exclude schimbul de căldură dintre sistem și mediu, iar ecuația principiului I ia forma:

$$(\mathrm{d}U)_Q=-P\mathrm{d}V \qquad (5-75)$$

respectiv

$$C_v\mathrm{d}T+P\mathrm{d}V=0 \qquad (5-76)$$

Împărțind ecuația (5—76) cu C_vT și înlocuind:

$P=\frac{RT}{V}$ și $R=C_p-C_v$ se obține:

$$\frac{\mathrm{d}T}{T}+\frac{C_p-C_v}{C_v}\frac{\mathrm{d}V}{V}=0 \qquad (5-77)$$

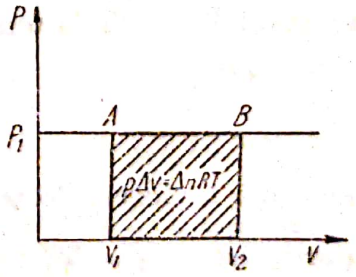


Fig. 5-8. Lucrul izoterm — izobar în diagramă Clapeyron.

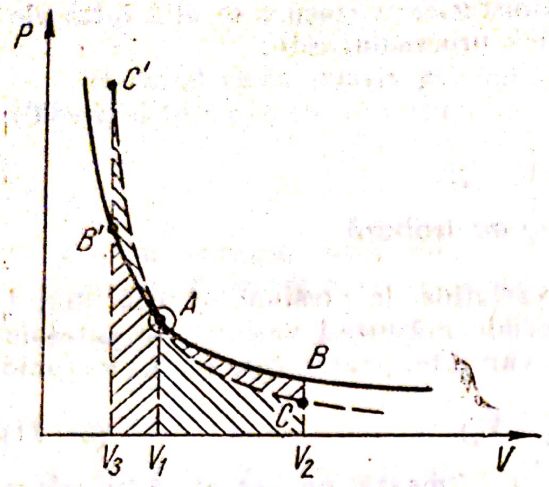


Fig. 5-9. Lucrul de volum adiabatic în comparație cu cel izoterm.

După integrarea ecuației și înlocuirea lui $C_p/C_v=\gamma$ rezultă:

$$\ln T+(\gamma-1)\ln V=\text{const.}$$

sau $TV^{\gamma-1}=\text{constant}$ (5—78)

respectiv: $PV^{\gamma}=\text{constant}$, adică

ecuația lui Poisson. (5—79)

În diagrama $P-V$, adiabata corespunde tot unei hiperbole, dar neechilaterale (curba punctată din figura 5-9). Se observă că lucrul mecanic de destindere adiabatică este redat de aria ACV_1V_2, mai mic decît lucrul de volum izoterm ABV_1V_2, pe cînd cel de comprimare adiabatic $AC'V_3V_1$, este mai mare decît cel izoterm $AB'V_3V_1$.

5.3.3. Determinarea energiei interne și entalpiei din date termice

Din ecuațiile care definesc capacitățile calorice (5—51) și (5—52) se pot calcula valorile energiei interne și entalpiei, separînd variabilele și integrînd între temperaturile 0 și T:

$$U_T=U_0+\int_0^T C_V\mathrm{d}T \text{ respectiv } H_T=H_0+\int_0^T C_P\mathrm{d}T \qquad (5-80)$$

Cunoscînd constantele de integrare precum și mersul capacităților calorice cu temperatura, se pot calcula H și U la orice temperatură. Trebuie ținut cont de faptul că la temperaturile de transformare a stării fizice (topire, fierbere, sublimare) sistemul își mărește energia internă și entalpia, în mod izoterm, cu valoarea căldurii respective de transformare.

Acest lucru se poate observa urmărind ecuația (5—58), care prin înlocuirea (5—51) devine:

$$\mathrm{d}Q=C_v\mathrm{d}T+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\mathrm{d}V \qquad (5-81)$$

Se observă că pe lîngă cantitatea de căldură necesară ridicării temperaturii sistemului ($C_v\mathrm{d}T$), la temperatură constantă se absoarbe cantitatea de căldură:

$$\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+P\right]\mathrm{d}V=l_t \qquad (5-82)$$

necesară învingerii forțelor de coeziune $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ (care sînt zero numai în cazul particular al gazelor perfecte), precum și învingerii presiunii externe P, în momentul transformării de stare fizică. Căldura latentă de transformare L_t este deci cantitatea de căldură care trebuie dată sistemului (la temperatură constantă) pentru învingerea presiunii interne (coeziune) și externe P la creș-

Scanned with OKEN Scanner

terea volumului cu o unitate (în absența reacțiilor chimice):

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P = L_t = \Delta U_t \qquad (5-83)$$

În mod analog, se poate arăta pornind de la relația (5—47) prin înlocuirea (5—41), cînd se obține:

$$dQ = dH - V dP \qquad (5-84)$$

că dacă se exprimă diferențiala totală dH, se ajunge la căldura latentă de transformare:

$$L_t = \Delta H_t \qquad (5-85)$$

care mărește conținutul caloric al sistemului la temperatura constantă a transformării de stare fizică.

Cu aceste considerente, relația (5—80) devine:

$$H_T = H_0 + \int_0^{T_t} C_{P_s} dT + \Delta H_t + \int_{T_t}^{T_f} C_{P_l} dT + \Delta H_f + \int_{T_f}^{T} C_{P_g} dT \qquad (5-86)$$

unde prin indicii s, l și g s-au notat stările de agregare, iar prin t și f procesele de topire și fierbere.

Valoarea integralelor poate fi determinată grafic din curba $C_P = f(T)$, fiind redate de suprafața închisă de curbă și abscisă între temperaturile respective. În figura 5-10, *a* este redată curba $C_P = f(T)$ pentru apă. Valoarea integralelor este dată de suprafețele haşurate.

În figura 5-10, *b* este ilustrată creșterea entalpiei odată cu temperatura, la apă. Se observă că la temperaturile de topire și fierbere, curba $H = f(T)$ prezintă salturi bruște.

Integrarea pentru calculul energiei interne și entalpiei se poate efectua și între două temperaturi arbitrare:

$$H_T^0 = H_{298}^0 + \int_{298}^{T} C_p dT \qquad (5-87)$$

S-a ales astfel temperatura de 25°C = 298°K ca temperatură standard. Constanta de integrare H_{298}^0 poartă numele de entalpie standard, indicele 0 indicînd presiunea normală (1 atm).

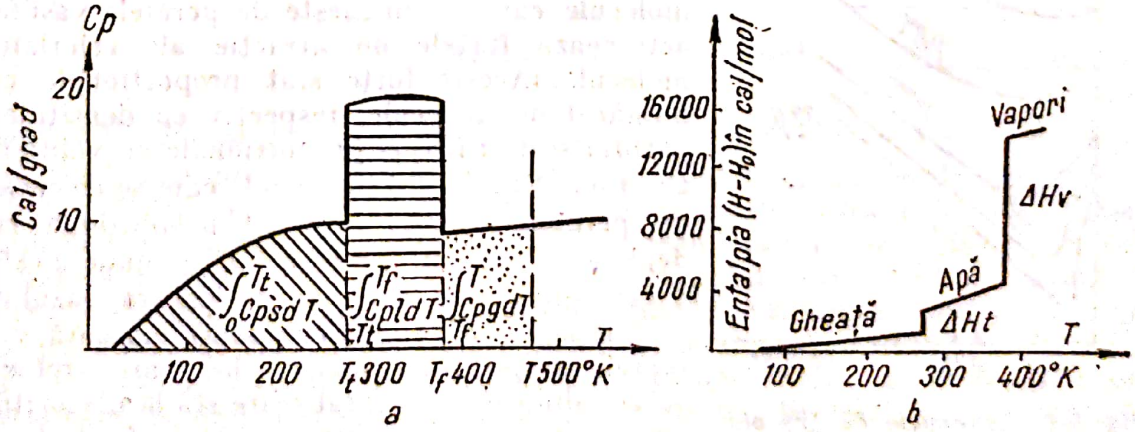


Fig. 5-10. a) Calculul grafic al integralelor din expresia entalpiei; b) Variația entalpiei cu temperatura în cazul apei.

În mod convențional se consideră entalpiile de formare ale elementelor chimice în condiții standard (298°K și $P=1$ atm) egale cu zero. În această convenție, entalpia standard a substanțelor compuse este egală cu căldura lor de formare (standard) din elementele componente (vezi capitolul 5.3.5.1).

5.3.4. Lichefierea gazelor reale

5.3.4.1. *Ecuația lui van der Waals*

Gazele reale prezintă o serie de abateri de la legile gazelor perfecte, care depind atît de natura gazului, cît și de condițiile de stare (presiune și temperatură).

Reprezentînd grafic produsul PV în funcție de P ar trebui să se obțină, pentru diferite temperaturi, o serie de drepte paralele cu axa absciselor. În figura (5-11) s-au reprezentat izotermele CO_2 (după datele lui Amagat) alături de izotermele teoretice RT (punctat) pentru diferite temperaturi. Se observă că la temperaturi joase produsul PV scade întîi (față de RT), pentru ca apoi să crească depășind valoarea lui RT. La o anumită temperatură, izoterma se suprapune peste dreapta RT, pînă la presiuni destul de mari (temperatura B o y l e). La temperaturi superioare produsul PV crește de la început, fiind tot timpul mai mare decît RT. Adică, la temperaturi joase gazele reale sînt mai compresibile decît cele ideale, iar la temperaturi ridicate mai puțin compresibile.

Pentru a adapta legea generală a gazelor ideale și gazelor reale, v a n der W a a l s a introdus în ecuația de stare a gazelor o corecție de presiune și una de volum, considerînd că moleculele nu sînt punctiforme și interacționează reciproc.

$$\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT \qquad (5-88)$$

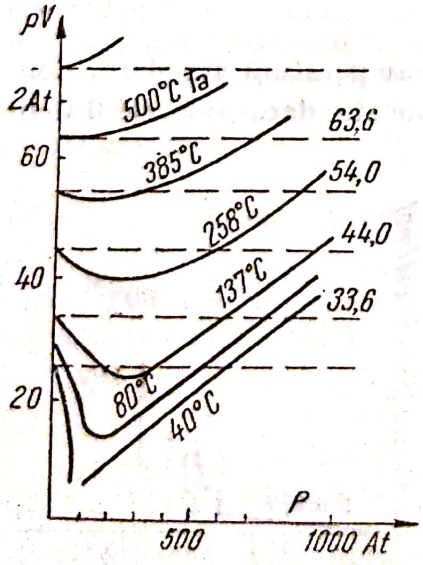


Fig. 5-11. Izotermele PV (P) ale dioxidului de carbon după A m a g a t.

Corecția de presiune ține cont de forțele de interacțiune dintre molecule fiind denumită presiune internă $\pi=a/V^2$. Van der Waals a explicat astfel presiunea internă: asupra unei molecule care se ciocnește de peretele vasului acționează forțele de atracție ale celorlalte molecule. Aceste forțe sînt proporționale cu numărul de molecule, respectiv cu densitatea gazului și deci invers proporționale cu volumul acestuia. Numărul de molecule care se ciocnesc de peretele vasului este tot proporțional cu densitatea gazului, așa că $\pi=a/V^2$, unde a este o constantă care depinde de natura gazului.

Termenul b (numit covolum) măsoară volumul propriu al moleculelor care trebuie scăzut din volumul total (care stă la dispoziția acestora). Covolumul reprezintă, de fapt, de 4 ori volumul real V_r al moleculelor, după cum

Scanned with OKEN Scanner

se poate observa în figura 5-12. Dacă notăm cu δ diametrul unei molecule sferice, centrul moleculelor vecine nu se poate apropia decît pînă la distanța δ, datorită respingerii electrostatice a învelișurilor de electroni. Cum la o ciocnire participă două molecule, fiecăreia îi revine un volum de protecție egal cu jumătate din cel marcat punctat în figură. Pentru un mol se obține:

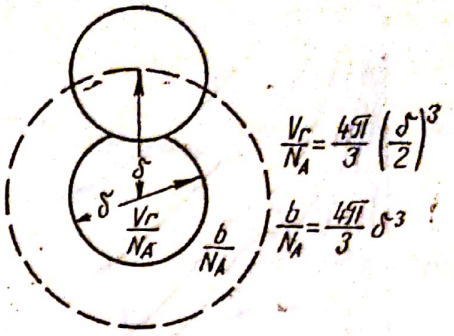


Fig. 5-12. Relația dintre covolumul b și volumul real V_r al moleculelor.

$$b=\frac{1}{2}\frac{\mathcal{N}4\pi\delta^3}{3}=\frac{8}{2}\frac{\mathcal{N}4\pi}{3}\left(\frac{\delta}{2}\right)^3=$$

$$=4\mathcal{N}\frac{4\pi r^3}{3}=4\,V_r \qquad (5-89)$$

Dacă se desfac parantezele în ecuația (5—88) și se ordonează după puterile lui V, se obține o ecuație de gradul 3:

$$V^3-\left(b+\frac{RT}{P}\right)V^2+\frac{a}{P}V-\frac{ab}{P}=0 \qquad (5-90)$$

Pentru presiuni nu prea mari, ecuația poate fi scrisă sub o formă simplificată, neglijîndu-se termenul ab/P. Dacă se înmulțește cu P/V^2 se obține:

$$PV+Pb-RT+\frac{a}{V}=0 \qquad (5-91)$$

Înlocuind pe V cu RT/P și aranjînd termenii, rezultă:

$$PV=RT+P\left(b-\frac{a}{RT}\right) \qquad (5-92)$$

Relația (5—92) explică abaterile semnalate și anume: dacă $b<\frac{a}{RT}$ (la temperaturi joase) produsul PV este mai mic decît produsul RT, gazul real fiind mai compresibil decît cel ideal; dacă $b>\frac{a}{RT}$ (la temperaturi ridicate) produsul PV crește cu presiunea fiind mai mare decît RT, gazul real este mai puțin compresibil decît gazul ideal. Temperatura la care $b=a/RT$, reprezintă temperatura Boyle:

$$T_B=\frac{a}{Rb} \qquad (5-93)$$

cînd $PV=RT$ și gazul real se comportă ca și cel ideal.

Dacă se reprezintă grafic izotermele gazului real, în coordonate P și V (figura 5-13), se observă că la temperaturi înalte, izotermele au o alură hiperbolică, asemănătoare cu cea a gazelor ideale. La temperaturi joase curbele prezintă paliere orizontale $A-B$ care corespund transformării gazului în lichid. Odată cu creșterea temperaturii palierele se scurtează pînă ce se reduc la un punct de inflexiune, numit punct critic C cu coordonatele P_c, V_c și T_c — presiune critică, volum critic, temperatură critică. La o temperatură mai ridicată decît cea critică, gazele nu se mai pot lichefia prin comprimare.

Scanned with OKEN Scanner

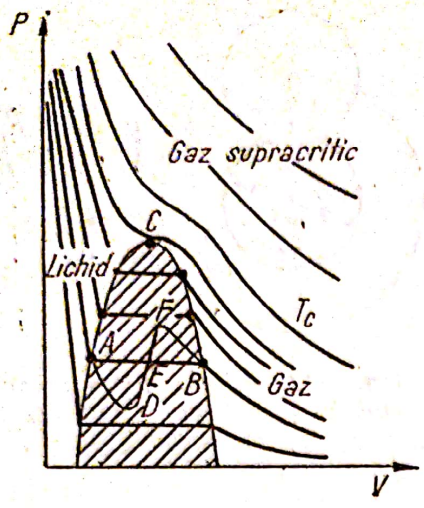


Fig. 5-13. Izotermele P(V) ale unui gaz real.

Porțiunile haşurate *ADE* şi *EFB* care rezultă prin reprezentarea grafică a lui V din ecuația (5—90) pentru gazul respectiv, reprezintă domenii nestabile de vapori suprarăciți (suprasaturați) şi de lichid supraîncălzit.

Aceste domenii nestabile se pot pune în evidență în anumite condiții experimentale: dacă se micşorează volumul unui gaz, presiunea creşte pînă în punctul B, cînd începe procesul izobar-izoterm de condensare $A-B$. Pentru ca condensarea să aibă loc este însă necesară prezența unor ioni sau particule de praf care să servească drept centre de condensare. În lipsa lor se obține starea nestabilă de vapori suprasaturați, izoterma urmînd linia *BFE*. Această stare de vapori suprasaturați are aplicație la camera W i l s o n, pentru punerea în evidență a traiectoriei particulelor.

Al doilea domeniu nestabil *ADE* se pune în evidență, încălzind un lichid. Presiunea vaporilor saturați va creşte odată cu temperatura pînă la egalarea presiunii atmosferice. În acest moment lichidul începe să fiarbă, adică evaporarea are loc în toată masa lichidului. Este necesar însă ca lichidul să conțină urme de gaze dizolvate, care la încălzire degajîndu-se să creeze bule de gaz în lichid, ajutînd evaporarea moleculelor lichidului. Dacă se îndepărtează gazele dizolvate într-un lichid, el nu va fierbe la temperatura de fierbere. Apa complet degajată poate fi menținută în stare lichidă fără a fierbe pînă la 180°C. De aceea se adaugă porțelan poros (cu gaze absorbite) la distilarea lichidelor.

5.3.4.2. *Teorema stărilor corespondente*

Deoarece ecuația lui van der Waals se prezintă ca o ecuație de stare mai generală, aplicabilă şi stării lichide, ea permite calculul parametrilor critici, din constantele empirice a şi b şi constanta generală a gazelor R.

Pentru aceasta se ține cont că în punctul critic C curba $P=P(V)$ are o tangentă orizontală şi un punct de inflexiune, adică se anulează atît derivata I cît şi a II-a.

Din ecuația (5—88) se scoate explicit presiunea:

$$P=\frac{RT}{V-b}-\frac{a}{V^2} \qquad (5-94)$$

Se derivează în raport cu V şi se anulează cele două derivate.

$$\left(\frac{dP}{dV}\right)_T=-\frac{RT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3}=0 \quad \text{şi} \quad \frac{d^2P}{dV^2}=\frac{RT}{(V-b)^3}-3\frac{a}{V^4}=0$$

sau

$$\frac{RT}{(V-b)^2}=\frac{2a}{V^3} \qquad (5-95) \qquad \text{şi} \qquad \frac{RT}{(V-b)^3}=\frac{3a}{V^4} \qquad (5-96)$$

Scanned with OKEN Scanner

Împărțind membru cu membru ecuațiile (5—95) și (5—96) și înlocuind $V=V_c$ se obține: $V_c-b=2\,V_c/3$ respectiv $V_c=3\,b$ (5—97)

Volumul critic reprezintă de 3 ori covolumul sau de 12 ori volumul real al moleculelor.

Înlocuind valoarea (5—97) în ecuația (5—95) se obține:

$$T_c=\frac{8a}{27Rb} \tag{5—98}$$

Dacă se înlocuiesc valorile lui V_c și T_c în ecuația (5—94) se obține:

$$P_c=\frac{a}{27b^2} \tag{5—99}$$

Cum parametrii critici se pot determina experimental, prezintă interes exprimarea constantelor individuale a și b, precum și a constantei generale R în funcție de parametrii critici:

$$b=\frac{V_c}{3};\quad a=27\,P_c\left(\frac{V_c}{3}\right)^2=3\,P_cV_c^2 \tag{5—100}$$

și

$$R=\frac{8\cdot 3\cdot P_cV_c^2}{27\frac{T_cV_c}{3}}=\frac{8}{3}\,\frac{P_cV_c}{T_c} \tag{5—101}$$

Înlocuind acum aceste valori în ecuația (5—88) se obține:

$$\left(P+\frac{3P_cV_c^2}{V^2}\right)\left(V-\frac{V_c}{3}\right)=\frac{8}{3}\,P_cV_c\frac{T}{T_c} \tag{5—102}$$

Împărțind ecuația (5—102) cu $P_cV_c/3$ se obține:

$$\left(\frac{P}{P_c}+\frac{3V_c^2}{V^2}\right)\left(3\,\frac{V}{V_c}-1\right)=8\frac{T}{T_c} \tag{5—103}$$

În ecuația (5—103) se introduc parametrii reduși, definiți prin egalitățile:

$$\pi=\frac{P}{P_c};\qquad \text{Ø}=\frac{V}{V_c}\quad \text{și}\quad \theta=\frac{T}{T_c}$$

ei reprezentînd mărimi adimensionale, date de rapoarte între un parametru de stare (P, V sau T) și valoarea aceluiași parametru la punctul critic (P_c, V_c, T_c):

$$\left(\pi+\frac{3}{\text{Ø}^2}\right)(3\,\text{Ø}-1)=8\,\theta \tag{5—104}$$

Se elimină astfel toate constantele individuale ale gazelor, ecuația (5—104) fiind valabilă pentru toate fluidele. Conform acestei ecuații, dacă avem două gaze reale, avînd doi parametri reduși identici, cel de al treilea trebuie să fie și el identic, adică spunem că cele două gaze se găsesc în stări corespondente.

Ecuația redusă a lui van der Waals (5—104) stă la baza teoremei stărilor corespondente, care enunță existența unor stări în care cei trei parametri reduși sînt identici pentru toate fluidele. Teorema este însă riguros

valabilă numai pentru substanţele cu structură analoagă şi cînd interacţiunile între molecule sînt mici. Coeficientul critic trebuie să aibă valoarea:

$$\frac{RT_c}{P_cV_c}=\frac{8}{3}=2{,}67 \qquad (5-105)$$

După cum se vede din tabelul (5—3), coeficientul critic este la toate substanţele mai ridicat decît cel prevăzut. El prezintă valori deosebit de mari la substanţele care au asociaţii moleculare (apa, alcoolii şi acizii organici).

Coeficientul critic al unor compuşi TABELUL 5–3

Substanţa	He	H_2	N_2	CO_2	CH_3COOH	H_2O	C_6H_6	$(C_2H_5)_2O$
Coef. critic	3,13	3,03	3,42	3,49	4,99	4,46	3,75	3,75

5.3.4.3. *Efectul Joule-Thomson*

La destinderea adiabatică (5.3.2.4) s-a observat că gazul ideal se răceşte — prin efectuarea lucrului mecanic (5—75). La o destindere în vid însă, fără efectuare de lucru mecanic, energia internă (şi deci temperatura) rămîne neschimbată, deoarece energia internă a gazelor ideale nu depinde de volum (5—54).

Practica arată însă că gazele reale se comportă diferit, chiar la destindere în vid, avînd loc o răcire puternică, fenomenul fiind cunoscut sub numele de efect Joule-Thomson. De exemplu la destinderea CO_2 dintr-o butelie (de la 60 atm la 1 atm) prin deschiderea robinetului, el se răceşte pînă la —76°C formîndu-se zăpada carbonică; iar la comprimare fără lucru mecanic, cum ar fi umflarea camerii unei roţi de cauciuc, de la un rezervor de presiune, gazul (aerul) se încălzeşte.

Joule şi Thomson au efectuat următoarea experienţă: au lăsat să se destindă un gaz de la presiunea constantă P_1 dintr-un cilindru (1) printr-un perete poros, într-un cilindru (2) la presiunea P_2 (mai mică decît P_1). Pentru a menţine presiunile constante se deplasează în mod corespunzător cele două pistoane, peretele poros avînd doar rolul de a asigura curgerea laminară a gazului (figura 5-14). Cu termometrele T_1 şi T_2 se măsoară temperatura gazului în cele 2 compartimente.

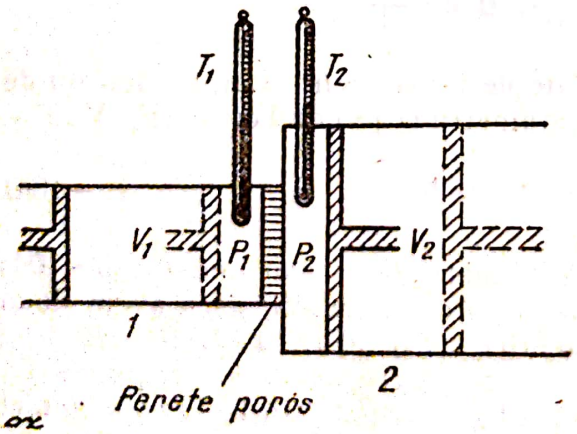


Fig. 5-14. Schiţa unui aparat pentru studiul efectului Joule–Thomson.

Se constată că cele mai multe gaze se răcesc la destindere, în timp ce H_2 şi He se încălzesc. O măsură cantitativă a efectului Joule-Thomson îl reprezintă coeficientul diferenţial μ:

$$\mu=\frac{dT}{dP} \qquad (5-106)$$

Scanned with OKEN Scanner

La temperatură normală (25°C=298°K)$\mu>0$ pentru toate gazele cu excepția hidrogenului și heliului la care $\mu<0$.

Dacă se repetă experiența la diferite temperaturi, se constată că la temperaturi foarte joase și la H_2 și He μ devine >0, iar la temperaturi ridicate μ devine <0 și pentru celelalte gaze, existînd o anumită temperatură de inversiune pentru care $\mu=0$, la toate gazele (valoarea ei diferă de la gaz la gaz).

Cum experiența se realizează adiabatic ($dQ=0$) rezultă că lucrul de volum se face pe socoteala energiei interne:

$$U_2-U_1=\Delta U=-\Delta(PV)=P_1V_1-P_2V_2 \qquad (5-107)$$

sau

$$H_2-H_1=\Delta H=0$$

deci destinderea adiabatică a gazelor reale este izoentalpică.

În aceste condiții diferențiala totală a entalpiei va fi:

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP=0 \qquad (5-108)$$

iar

$$\mu=\frac{dT}{dP}=-\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \qquad (5-109)$$

respectiv: $-\mu C_P=\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T$ sau $\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T\neq 0$

Existența unui efect termic la variația presiunii nu este specific numai gazelor, el poate fi extins și la lichide, dar pînă în prezent s-au realizat puține experiențe în acest domeniu.

Pornind de la relația entalpiei (5—44) și calculînd derivata:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T+V \qquad (5-110)$$

se scoate:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{(\partial H/\partial P)_T-V-P(\partial V/\partial P)_T}{(\partial V/\partial P)_T}=-\mu C_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T-P \qquad (5-111)$$

Dar din legea generală a gazelor perfecte (5—5) $P=RT/V$, rezultă:

$$dP/dV=-\frac{RT}{V^2} \qquad (5-112)$$

Înlocuind (5—112) în (5—111) se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=+\mu C_P\frac{RT}{V^2}=\frac{\mu PC_P}{V}\neq 0 \qquad (5-113)$$

În condițiile stării ideale:

$$\lim_{P\to 0}\frac{\mu PC_P}{V}=\lim_{P\to 0}\left(\frac{dU}{dV}\right)_T=0 \qquad (5-114)$$

presiunea internă se anulează, deci și interacția moleculelor, ea este o mărime pozitivă la gazele reale crescînd cu presiunea.

La temperatură normală toate gazele cu excepția H_2 și He au un efect de răcire în expansiunea liberă, destinderea consumă energie pentru învin-

Scanned with OKEN Scanner

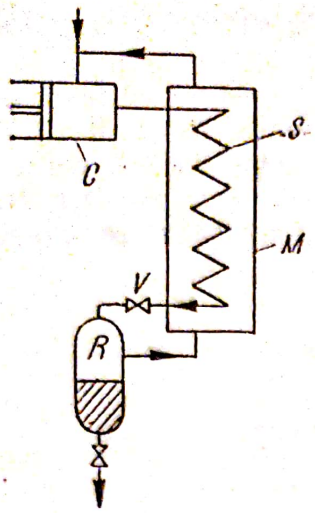


Fig. 5-15. Schema de principiu a mașinii Linde: C – compresor, S – serpentină, M – manșon de răcire, V – ventil, R – rezervor.

gerea forțelor de atracție. Efectul se inversează dacă predomină forțele repulsive între molecule, prin destindere se eliberează energie și gazul se încălzește. La echilibrarea forțelor de repulsie și atracție, entalpia este independentă de presiune, ca la gazele ideale. Acest moment se realizează la fiecare gaz la o temperatură de inversiune, care depinde de presiunea de destindere (pentru orice presiune există o temperatură de inversiune la un anumit gaz).

Coeficientul μ depinde deci de presiune, temperatură și natura gazului. Iată cîteva valori ale lui μ pentru temperatura de 15°C:

		O_2	CO_2	H_2
$\mu(exp)$	în grd/atm	+0,32	+1,19	−0,026
$\mu(calc)$		+0,29	+0,77	−0,02

Aplicația imediată a efectului Joule-Thomson este lichefierea gazelor, realizată prin procedee în cascadă (metoda Linde), efectul de răcire fiind folosit succesiv pentru prerăcirea unei părți a gazului preluat în continuare pentru expansiune.

Gazele cu temperaturi critice mai înalte decît temperatura mediului ambiant se pot lichefia prin comprimare. Pentru cele cu temperaturi critice mai joase decît temperatura mediului ambiant se combină procedee de comprimare, răcire și destindere (folosindu-se efectul Joule-Thomson).

În mașina Linde gazul este întîi comprimat (cînd se încălzește) apoi răcit cu apă și pe urmă destins laminar, cînd se răcește. Repetînd operația se ajunge sub temperatura critică, cînd gazul se condensează.

H_2 și He trebuie în prealabil răcite sub temperatura de inversiune cu aer lichid, respectiv cu H_2 lichid.

În figura 5-15 este redată schema mașinii Linde pentru aer lichid. Aerul se comprimă în compresorul *C*, trece printr-o serpentină *S*, în care este răcit cu aerul din manșonul *M*, apoi se destinde prin ventilul *V*, în rezervorul *R*, de unde compresorul îl recirculă în manșonul *M* pentru a răci aerul din serpentină. Aerul lichid se evacuează prin robinet.

Procedee perfecționate pentru lichefierea gazelor au fost date de Claude, Kapița, Collins ș. a.

5.3.5. Termochimia

Aplicațiile principiului I al termodinamicii la reacțiile chimice sînt obiectul termochimiei, consacrat studiului efectelor termice care însoțesc reacțiile chimice. Reacțiile care au loc cu absorbție de căldură se numesc endoterme, iar cele care se produc cu degajare de căldură — exoterme.

Reacțiile chimice se pot desfășura la volum constant, sau mai des la presiune constantă.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul unei reacții care are loc la volum constant, căldura degajată ($Q_v<0$) sau absorbită ($Q_v>0$) reprezintă diferența între energia internă a sistemului, înainte și după reacție:

$$Q_v=\Delta U=U_2-U_1 \qquad (5-115)$$

Cînd reacțiile chimice au loc la presiune constantă, căldura degajată sau absorbită, reprezintă variația entalpiei sistemului:

$$Q_p=\Delta H=H_2-H_1=\Delta U+P\Delta V=\Delta U+\Delta nRT \qquad (5-116)$$

Din relația (5—116) se vede că dacă o reacție nu este însoțită de variație de volum ($\Delta V=0$), cum este cazul general al reacțiilor care se produc în stare condensată, Q_v și Q_p au aceeași valoare.

Formarea oxidului de azot din elemente este o reacție endotermă fără variație de volum ($\Delta n=0$):

$$N_2+O_2=2\,NO \qquad \Delta H=\Delta U=Q=43{,}6\ kcal$$

Formarea apei din elemente, se produce exoterm și cu variație de volum:

$$2\,H_{2(g)}+O_{2(g)}=2\,H_2O_{(l)} \qquad \Delta H=-136{,}6\ kcal \text{ și } \Delta U=-134{,}8\ kcal$$

Legătura între ΔH și ΔU se calculează ținînd cont că $\Delta n=-3$

$$\Delta U=\Delta H-\Delta nRT=-136{,}6-(-3\cdot RT)=-136{,}6+3\cdot 1{,}98\cdot 298\cdot 10^{-3}=$$

$$=-134{,}8\ kcal.$$

Energia internă și entalpia unui corp depind de starea sa de agregare și cresc cu temperatura (§5.3.3). Și căldurile de reacție sînt condiționate de starea de agregare și temperatura corpurilor. De aceea în reacțiile termochimice se indică starea de agregare sau modificația alotropă a substanțelor. Caracterizarea termochimică a reacțiilor presupune indicarea efectelor termice standard care le însoțesc. Condițiile standard se referă la presiunea de 1 atm și temperatura de 298°K. Efectele termice se mai referă la 1 mol de produs de reacție, fără a fi necesar să se specifice în fiecare caz în parte.

Variația entalpiei în timpul reacției chimice se poate afla din entalpiile substanțelor, făcînd diferența dintre entalpia produșilor finali și entalpia substanțelor inițiale:

$$\Delta H=\Sigma H_f-\Sigma H_i \qquad (5-117)$$

În studiile termochimice nu se obțin informații privind vaolarea absolută sau actuală a conținutului caloric (entalpiei) al substanțelor, ci numai variația sa în urma unui proces, în raport cu o referință convențională, aleasă pe o scală relativă.

5.3.5.1. *Determinarea experimentală a căldurilor de reacție*

Efectele calorice se pot măsura cu ajutorul calorimetrelor. După principiul lor de funcționare, se deosebesc calorimetre izoterme și adiabatice.

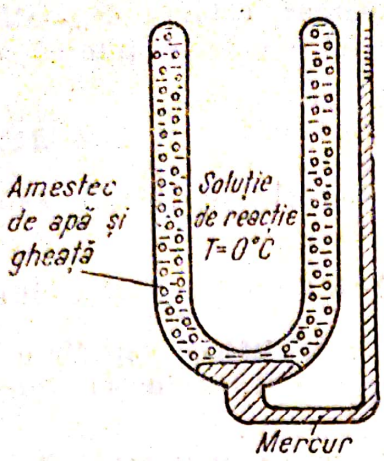


Fig. 5-16. Calorimetru cu gheață.

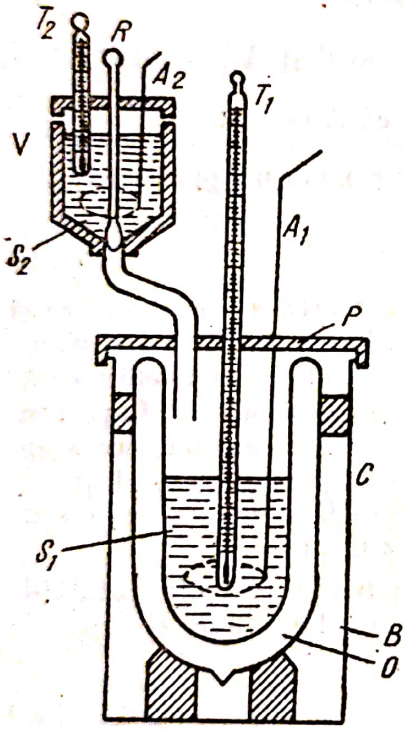


Fig. 5-17. Calorimetru cu vas Dewar: C – calorimetru propriu-zis, D – vas Dewar, S_1 – soluția 1, B – pahar Berzelius, P – capacul calorimetrului, T_1 și A_1 – termometrul și agitatorul imersate în soluția S_1, V – vasul în care se află a doua soluție S_2, T_2 și A_2 – termometrul și agitatorul din soluția S_2, R – dop care se ridică pentru scurgerea soluției S_2.

Calorimetrul izoterm clasic — după Bunsen — este cel cu gheață, reprezentat schematic în figura 5-16. Căldura de reacție degajată este preluată de amestecul de apă și gheață din peretele dublu al calorimetrului, provocînd topirea unei cantități de gheață. Cum gheața are un volum mai mare decît apa lichidă, se produce o contracție a amestecului, indicată de nivelul mercurului în tubul capilar gradat. La reacțiile endoterme, căldura absorbită, duce la înghețarea unei părți din apa lichidă și deci la dilatarea amestecului și urcarea mercurului în capilar.

Calorimetrul adiabatic constă dintr-un vas bine izolat de mediul înconjurător (de exemplu un vas D e w a r) în care se produce reacția. Căldura degajată de reacție provoacă modificarea temperaturii amestecului de reacție din vas. Din variația de temperatură, cunoscînd capacitatea calorică a calorimetrului, se poate calcula cantitatea de căldură produsă. În general nu este de dorit să se producă variații mari de temperatură în decursul reacției, deoarece căldura de reacție se referă la o anumită temperatură constantă (standard). Din această cauză se mărește capacitatea calorică a calorimetrului prin introducerea unei anumite cantități cunoscute de apă, astfel ca variația de temperatură să nu depășească ordinul de mărime al cîtorva grade. Pentru măsurarea temperaturii se folosesc fie termometre speciale de tip B e c k m a n n (gradate în sutimi de grad), fie termocupluri sau termorezistențe.

Pentru determinarea căldurii unor reacții în soluție (cum ar fi reacții de neutralizare, de esterificare sau diluare etc.), se pot folosi calorimetre de tipul celui schițat în figura 5-17. Calorimetrul propriu-zis *C* este format dintr-un vas Dewar *D*, care conține soluția S_1, totul fiind introdus într-un pahar Berzelius *B* și izolat de acesta prin dopuri de plută. Prin capacul *P* al calorimetrului, străbat termometrul T_1, un agitator A_1 și tubul vasului *V* în care se află a doua soluție S_2. Vasul *V* este și el prevăzut cu un termometru T_2, un agitator A_2 și un dop șlefuit de închidere *R*. Soluțiile se amestecă prin ridicarea dopului *R*. Cunoscînd cantitățile de soluție m_1 și m_2, căldurile specifice c_1 și c_2, precum și valoarea în apă a calorimetrului *C* (capacitatea calorică a calorimetrului se determină prin etalonare cu o reacție al cărui efect caloric este cunoscut) ș.

Scanned with OKEN Scanner

măsurînd temperaturile soluțiilor înainte de amestecare T_1 și T_2 și după reacție T_3, se calculează căldura de reacție q:

$$q=(m_1c_1+C)\ (T_3-T_1)+m_2c_2(T_3-T_2) \qquad (5-118)$$

O importanță deosebită prezintă cunoașterea căldurilor de ardere (sau combustie) ale substanțelor, atît din punct de vedere practic pentru caracterizarea unor combustibili, cît și din punct de vedere teoretic, pentru calculul entalpiilor standard (de formare din elemente) ale substanțelor.

Calitatea unui combustibil se apreciază după cantitatea de căldură care se degajă la arderea unei anumite cantități (1 kg de combustibil în cazul celor solizi și lichizi sau 1 m^3 — în condiții normale — în cazul celor gazoși). Această cantitate de căldură, reprezintă puterea calorică și se exprimă în kcal/kg sau kcal/m^3.

Căldura de combustie este efectul termic care însoțește arderea completă a unui mol dintr-un compus, la presiune de o atmosferă și o temperatură dată.

$$C_2H_5OH_{(l)}+3\ O_{2(g)}=2\ CO_{2(g)}+3\ H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{298}=-326{,}7 \text{ kcal}$$

$$S\ (\text{rombic})+O_{2(g)}=SO_{2(g)} \qquad \Delta H^0_{298}=-70{,}96 \text{ kcal}$$

Căldurile de combustie ale solidelor și lichidelor se măsoară la volum constant, într-un calorimetru special (bomba calorimetrică Berthelot), iar pentru gaze s-au elaborat calorimetre de determinare a puterii calorice a combustibililor în această stare de agregare.

Corpul bombei calorimetrice B (figura 5-18), făcut din oțel neoxidabil, este acoperit cu capacul C. Etanșarea se asigură printr-un inel de cauciuc. Prin capac trece conducta de oxigen T, prin care se introduce O_2 sub presiune (25—30 atm). Substanța sub formă de pastilă P, în care s-a încorporat o sîrmă de fier F, se pune în creuzetul de cuarț Q, legînd firul de fier de două contacte E_1 și E_2, conectate la curent electric. Căldura degajată de firul F adus la incandescență aprinde pastila P. Cantitatea de căldură degajată prin combustie este măsurată cu un calorimetru cu apă, în care se scufundă bomba în timpul experienței. Pentru calibrarea bombei calorimetrice se folosește ca substanță etalon acidul benzoic.

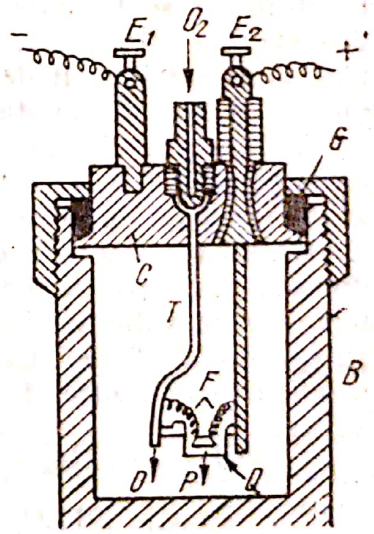


Fig. 5-18. Bomba calorimetrică: B — corpul bombei, C — capac, T — conductă de oxigen, P — pastilă de substanță, F — sîrmă de fier, Q — creuzet de cuarț, E_1 și E_2 — contacte electrice, G — garnituri de cauciuc.

În tabelul 5-4 sînt indicate căldurile de combustie ale unor substanțe (în condiții standard) alături de călduri de formare standard și entropii standard.

Căldurile de combustie dau informații cantitative asupra tăriei legăturii chimice în compusul respectiv, asupra energiei de rezonanță, a energiei legăturilor π la sistemele aromatice și asupra energiei de rețea.

Călduri de combustie standard TABELUL 5–4

Substanță	Căldura de ardere (în kcal/mol) ΔH_c^0 (298)	Entalpii standard de formare ΔH_f^0 (298) (kcal/mol)	Entropii standard S^0 (298) (în cal/grd)
$O_{2(g)}$ oxigen	0,00	0,00	43,00
$H_{2(g)}$ hidrogen	− 68,3	0,00	31,21
$C_{(s)}$ carbon (grafit)	− 94,05	0,00	1,36
$CO_{(g)}$ oxid de carbon	− 67,64	− 26,42	47,30
$CH_{4(g)}$ metan	−212,90	− 17,90	44,50
$C_2H_{6(g)}$ etan	−372,80	− 20,24	54,85
$C_2H_{4(g)}$ etenă	−337,23	+ 12,50	52,45
$C_2H_{2(g)}$ acetilenă	−310,61	+ 54,20	48,00
$CH_3COOH_{(l)}$ acid acetic	−208,34	−116,70	42,10
$CH_3OH_{(l)}$ alcool metilic	−173,64	− 57,00	30,50
$CH_3OH_{(g)}$ alcool metilic	−182,58	− 48,50	57,75
$C_2H_5OH_{(l)}$ alcool etilic	−326,70	− 66,35	38,40
$CH_3COOC_2H_{5(l)}$ acetat de etil	−539,10	−110,80	62,00
$C_6H_{12}O_{6(s)}$ glucoză	−673,00		50,50
C_6H_5COOH	−770,771		

5.3.5.2. *Legile termochimiei*

Legile termochimiei stabilesc regularități urmate de efectele termice ale reacțiilor și se fundamentează pe principiul I al termodinamicii. Deoarece atît energia internă U, cît și entalpia H a unui sistem sînt funcții de stare, care nu depind decît de starea inițială și finală a sistemului, efectul caloric nu va depinde de modul de desfășurare a reacției chimice.

A. Prima lege a termochimiei a fost stabilită de către Laplace și Lavoisier în 1870 și se enunță astfel: efectele calorice a două reacții opuse, sînt egale ca valoare numerică, dar de semn contrar. Există un efect termic determinat ΔH în evoluția procesului de la stînga la dreapta și o variație egală cu $-\Delta H$ în sensul opus al reacției. Aceeași constatare este valabilă și pentru procesele fizice inverse (schimbări de stare de agregare ș.a). Legea Lavoisier-Laplace este susținută fără excepție de procesele fizico-chimice. De exemplu în reacțiile chimice:

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{298} = -212{,}8 \text{ kcal}$$

$$CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)} = CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} \qquad \Delta H^0_{298} = 212{,}8 \text{ kcal}$$

sau

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} = CO_{2(g)} + H_{2(g)} \qquad \Delta H^0_{298} = -9{,}8 \text{ kcal}$$

$$CO_{2(g)} + H_{2(g)} = CO_{(g)} + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{298} = 9{,}8 \text{ kcal}$$

Din numeroasele tipuri de reacții chimice, o semnificație termochimică deosebită o au reacțiile de formare a substanțelor compuse.

Scanned with OKEN Scanner

Efectul termic asociat formării unui mol dintr-o combinație din elementele componente, în stare standard, reprezintă căldura de formare. Datorită căldurilor de formare, se dispune de o scală relativă de entalpii de referință. Astfel căldurile de reacție sînt calculate cu ajutorul căldurilor de formare ale diferiților componenți din elementele lor în stare standard și la o temperatură specificată. Astfel căldura de formare standard ΔH_f^0 a CO_2 la 298°K este:

$$C_{(grafit)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \qquad \Delta H_f^0 = -94{,}052 \text{ kcal}$$

Căldura de formare a elementelor în starea lor standard este convențional zero. Elementele în starea standard sînt luate ca stări de referință în tabelarea căldurilor de reacție. Căldura de formare a unui compus este diferența dintre entalpia sa și entalpiile elementelor, ultimele fiind egalate convențional cu zero. În virtutea acestei convenții, entalpia unui compus este egală cu căldura sa de formare. Importanța acestei mărimi a determinat tabelarea sa. În tabelul 5-5 s-au expus cîteva valori ale entalpiilor de formare standard, pentru diferite substanțe. Dacă se urmăresc căldurile standard de formare tabelate, se constată că pentru majoritatea substanțelor, semnul entalpiei este negativ. Entalpii pozitive de formare au în general substanțele instabile (atomi liberi, compuși anorganici instabili, hidrocarburi nesaturate etc.).

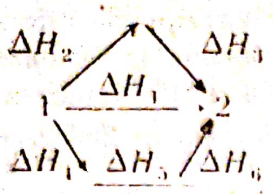
Entalpii standard de formare TABELUL 5–5

Substanța	ΔH^0 298	Substanța	ΔH^0 298
$H_2O_{(g)}$	−57,9	$C_2H_{6(g)}$	− 20,24
$H_2O_{(l)}$	−68,3	$C_2H_{4(g)}$	+ 12,50
$H_{2(g)}$	0,00	$C_2H_{2(g)}$	+ 54,20
$H_{(g)}$	+51,8	$CO_{(g)}$	− 26,4
$O_{(g)}$	+58,6	$CO_{2(g)}$	− 94,0
$N_{(g)}$	+85,2	$NaF_{(s)}$	−136,0
$NH_{3(g)}$	−11,0	$NaCl_{(s)}$	− 98,3
$NO_{(g)}$	+21,6	$Al_2O_{3(t)}$	−402,9
$NO_{2(g)}$	+ 8,0	$Fe_2O_{(s)}$	− 64,3
$HF_{(g)}$	−64,2	$Fe_2O_{3(g)}$	−195,2
$HCl_{(g)}$	−21,9	$FeS_{(s)}$	− 22,8
$SO_{2(g)}$	−70,9	$ZnO_{(s)}$	− 83,0
$CH_{4(g)}$	−17,9		

Bineînțeles că dacă efectul caloric al reacției de formare a apei (lichide sau gazoase) este negativ, cel de disociere termică a apei în hidrogen și oxigen va fi egal ca valoare dar pozitiv. Dacă entalpia de formare a H_2 este convențional zero, entalpia de formare a hidrogenului atomic este egală cu jumătate din energia de disociere a moleculei de H_2 etc.

B. A doua lege a termochimiei este legea lui Hess, care a fost enunțată în 1840 astfel: efectul caloric global al unei reacții chimice nu depinde de numărul etapelor intermediare și este egal cu suma efectelor calorice parțiale. Legea constantei cantităților de căldură este o lege desco-

perită empiric, chiar înaintea enunțării principiului I al termodinamicii, deși este fundamentată pe acesta.



$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$$

Trecerea sistemului de la starea 1 la 2 se poate face direct, sau pe căi ocolite.

Un exemplu îl reprezintă reacția de oxidare a carbonului cu O_2, care poate decurge în două etape:

1. $C_{(s)} + 1/2\ O_2 = CO_{(g)}$ $\quad \Delta H_1 = -26{,}4$ kcal
2. $CO_{(g)} + 1/2\ O_2 = CO_{2(g)}$ $\quad \Delta H_2 = -67{,}64$ kcal
3. $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\quad \Delta H_3 = -94{,}04$ kcal

După cum se vede efectul caloric global al reacției, reprezintă suma efectelor calorice parțiale.

Ca urmare a legii lui Hess, ecuațiile termochimice pot fi adunate sau scăzute, întocmai ca ecuațiile algebrice. Justificarea fizică a acestor operații este dată de caracterul extensiv al entalpiilor diferitelor corpuri: adiționarea sau îndepărtarea unor corpuri dintr-un sistem, înseamnă creșterea respectiv micșorarea entalpiei prin cantități specifice. O aplicație practică a acestor rezultate este calculul entalpiilor unor reacții, ale căror efecte termice nu sînt direct accesibile. Astfel măsurîndu-se direct efectul caloric de formare a CO_2 din elemente sau din CO și O_2, s-a putut calcula efectul caloric de formare a monoxidului de carbon din elemente, care nu se poate măsura direct, deoarece la arderea grafitului, chiar în deficit de oxigen se formează totdeauna și o anumită cantitate de CO_2.

Entalpiile fiind funcții de stare, căldurile de reacție sînt aditive ca însăși reacțiile pe care le însoțesc. Cum în general căldurile de combustie sînt accesibile măsurătorilor directe, cu ajutorul lor se determină prin calcul efectele calorice ale unor reacții inaccesibile măsurătorilor directe.

De exemplu cunoscînd căldurile de combustie, se pot calcula entalpiile de formare pentru o serie de hidrocarburi:

a) $CH_{4(g)} + 2\ O_2 = CO_{2(g)} + 2\ H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta H^0_{298} = -212{,}8$ kcal

b) $2\ H_{2(g)} + O_{2(g)} = 2\ H_2O_{(l)}$ $\quad \Delta H^0_{298} = -2 \cdot 68{,}3$ kcal

c) $C_{(s)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)}$ $\quad \Delta H^0_{298} = -94{,}0$ kcal

Scăzînd ecuația *a*) din suma (*b* + *c*) se obține:

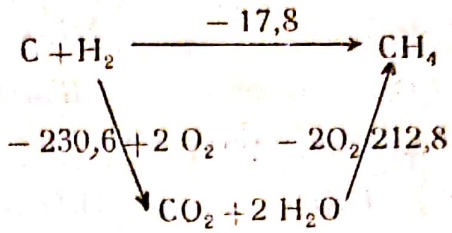
$C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} - CH_{4(g)} = 0$ sau $C_{(s)} + 2\ H_{2(g)} = CH_{4(g)}$

respectiv:

$-94 - 136{,}6 + 212{,}8 = -17{,}8$ kcal (căldura de formare)

În cazul acetilenei se obține valoarea +53,9, reacția de formare fiind puternic endotermă.

Obținerea entalpiilor de formare din călduri de combustie, se poate reda și schematic, ținînd cont că entalpia fiind funcție de stare, este indiferentă calea parcursă de sistem:



Sau generalizînd, efectul caloric al unei reacții este dat de diferența dintre căldurile de combustie ale substanțelor inițiale și finale:

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_{ci} - \sum \Delta H_{cf} \qquad (5-119)$$

Tot ca o aplicație a legii lui Hess, se poate calcula efectul caloric al unei reacții cunoscînd căldurile de formare, atît ale substanțelor inițiale, cît și ale substanțelor finale:

$$\Delta H_x = \sum \Delta H_{fi} - \sum \Delta H_{ft} \qquad (5-120)$$

Astfel pentru reacția:

$$CH_{4(g)} + 2\,O_{2(g)} = CO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

efectul caloric se calculează cunoscînd căldurile de formare:

$$(\Delta H_f^0)_{O_2} = 0;\quad (\Delta H_f^0)_{CO_2} = -94 \text{ kcal};\quad (\Delta H_f^0)_{CH_4} = -17{,}8 \text{ kcal};$$

$$(\Delta H_f^0)_{H_2O} = -68{,}3;\quad \Delta H_{298}^0 = -94 - (2 \cdot 68{,}3) + 17{,}8 = -212{,}8 \text{ kcal}$$

Prin aplicarea ecuației (5—120) se pot obține călduri de formare necunoscute (din sistem), dacă se cunoaște entalpia de reacție și entalpiile de formare ale celorlalte substanțe.

Pentru simplificare se obișnuiește uneori să se indice căldurile de formare sub fiecare partener:

$$Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$$

$$-195{,}2 \quad -3 \cdot 26{,}4 \quad 0 \quad -3 \cdot 94$$

$$\Delta H = -3 \cdot 94 + 195{,}2 + 79{,}2 = -282 + 274{,}4 = -7{,}6 \text{ kcal}$$

$$2\,Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2\,Fe$$

$$0 \quad -195{,}2 \quad -402{,}9 \quad 0$$

$$\Delta H = -402{,}9 + 195{,}2 = -207{,}7 \text{ kcal}$$

Reacția este puternic exotermă și stă la baza „termitului" amestec utilizat în bombe incendiare și pentru sudarea șinelor de tramvai. Întrucît arderea este autonomă (independentă de accesul oxigenului atmosferic), termitul este greu de stins.

Scanned with OKEN Scanner

Tot cu ajutorul legii lui Hess se poate determina căldura latentă de vaporizare a apei (la 25°C), scriind reacția de ardere a hidrogenului odată cu formare de apă lichidă și odată cu formare de apă gazoasă:

$$H_{2(g)}+1/2\ O_{2(g)}=H_2O_{(g)} \qquad \Delta H^0_{298}=-57{,}8\ \text{kcal}$$

$$H_{2(g)}+1/2\ O_{2(g)}=H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^0_{298}=-68{,}3\ \text{kcal}$$

Scăzînd cele două ecuații, se obține:

$$0=H_2O_{(g)}-H_2O_{(l)} \qquad \text{sau} \qquad H_2O_{(l)}=H_2O_{(g)}$$

respectiv:

$$\Delta H^0_1=-57{,}8+68{,}3=+10{,}5\ \text{kcal}$$

valoare care reprezintă căldura latentă de vaporizare a apei lichide.

C. Legea lui Kirchoff este a treia lege a termochimiei, care permite calculul căldurii de reacție la orice temperatură, dacă acesta este cunoascut la o anumită temperatură.

Știind că efectul caloric al unei reacții reprezintă variația de entalpie, respectiv de energie internă a sistemului (5—43) și (5—48) și derivînd în raport cu temperatura, se obține:

$$\frac{dQ_v}{dT}=\frac{d(\Delta U)}{dT}=\frac{dU_2-dU_1}{dT}=C_{v_2}-C_{v_1}=\Delta C_v \qquad (5-121)$$

și

$$\frac{dQ_p}{dT}=\frac{d(\Delta H)}{dT}=\frac{dH_2-dH_1}{dT}=C_{p_2}-C_{p_1}=\Delta C_p \qquad (5-122)$$

Relațiile (5—121) și (5—122) reprezintă expresia matematică a celei de a treia legi a termochimiei, care are o valabilitate generală aplicîndu-se corpurilor în orice stare de agregare: variația efectului caloric cu temperatura, pentru un proces fizic sau chimic, este egală cu diferența dintre capacitățile calorice ale corpurilor rezultate din proces și capacitățile calorice ale corpurilor inițiale.

Sensul fizic al acestei legi se poate ușor urmări pornind de la relația (5—51) sau (5—52) și știind că într-un proces fizico-chimic capacitatea calorică a corpurilor variază:

$$C_p=\frac{dH}{dT} \quad \text{iar} \quad \Delta C_p=\frac{d\Delta H}{dT}=\frac{dQ_p}{dT}$$

Coeficientul de temperatură al căldurii de reacție, fiind dat de diferența capacităților calorice înainte și după reacție, rezultă că:

— dacă $\Delta C<0$ efectul termic scade cu creșterea temperaturii;

— dacă $\Delta C>0$ efectul termic crește cu creșterea temperaturii;

— dacă $\Delta C=0$ efectul termic nu variază cu temperatura.

Integrînd ecuația (5—122) între două temperaturi T_1 și T_2, nu prea îndepărtate, se poate calcula efectul termic la temperatura T_2 dacă se cunoaște la temperatura T_1.

$$\int_{H_1}^{H_2} d(\Delta H)=\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p dT \quad \text{sau} \quad \Delta H_2=\Delta H_1+\int_{T_1}^{T_2}\Delta C_p dP \qquad (5-123)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă intervalul de temperatură T_1-T_2 nu este prea mare se poate considera ΔC_p constant și integrarea conduce la expresia:

$$\Delta H_2=\Delta H_1+\Delta C_p(T_2-T_1) \qquad (5-124)$$

unde ΔH_1 este entalpia de referință, care se consideră de obicei, entalpia standard a reacției ΔH^0_{298} și este tabelată.

Dacă însă intervalul de temperatură este mare, trebuie cunoscută dependența $C_p=C_p(T)$, pe lîngă entalpia de referință ΔH_1.

După relația (5—61) ΔC_p va fi dat de expresia:

$$\Delta C_p=\Delta a+\Delta bT+\Delta cT^2+ \ldots \qquad (5-125)$$

iar

$$\Delta H_2=\Delta H_1+\Delta a(T_2-T_1)+\frac{\Delta b}{2}(T_2^2-T_1^2)+ \ldots \qquad (5-126)$$

Să aplicăm legea (5—122) la transformările fizice ale apei și anume procesului de vaporizare și topire. Căldura latentă de vaporizare a apei are la temperaturile de 40°C și 60°C valorile:

$$\Delta H^0_{313}=10{,}34 \text{ kcal} \quad \text{și} \quad \Delta H^0_{333}=10{,}14 \text{ kcal}$$

de unde rezultă pentru $\Delta C_p=C_{p(g)}-C_{p(l)}$ valoarea:

$$\Delta C_p=\frac{\Delta H_2-\Delta H_1}{T_2-T_1}=\frac{10{,}14-10{,}34}{333-313}=-0{,}01 \text{ kcal/grd}=-10 \text{ cal/grd}$$

care concordă bine cu diferența dintre capacitatea calorică a vaporilor de apă și a apei lichide, determinată experimental.

Pentru fenomenul de topire, căldurile latente (la apa subrăcită) au valorile:

$$\Delta H^0_{270}=1{,}4 \text{ kcal și } \Delta H^0_{268}=1{,}38 \text{ kcal}$$

de unde:

$$\Delta C=\frac{1400-1380}{2}=10 \text{ cal/grd}=C_{pl}-C_{ps}$$

la fel în bună concordanță cu datele experimentale (diferența dintre capacitatea calorică a apei lichide și solide).

Valoarea scăzută a căldurilor specifice la gaze, față de lichide, determină scăderea căldurii latente de vaporizare, cu creșterea temperaturii, pînă la valoarea zero, pentru temperatura critică.

Scăderea căldurilor specifice a corpurilor condensate cu temperatura (cum s-a arătat la capitolul 5.3.1.2) determină de asemenea scăderea căldurii latente de topire cu scăderea temperaturii.

De fapt legea (5—122) nu poate fi riguros aplicată transformărilor de stare fizică, decît cu condiția menținerii presiunii (respectiv volumului) constante (în condițiile naturale la presiunea de o atmosferă).

Importanța acestei legi este însă incontestabilă, permițînd, după relațiile (5—123) și (5—124), calculul efectului caloric al reacțiilor chimice la diferite temperaturi, dacă se cunoaște entalpia standard și mersul căldurilor specifice cu temperatura.

Scanned with OKEN Scanner

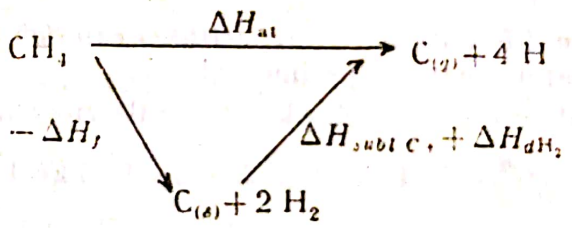
5.3.5.3. *Călduri de atomizare și energii de legătură*

Efectul termic al unei reacții chimice a fost considerat de termochimiștii secolului trecut, o măsură a forțelor de afinitate care determină desfășurarea reacției într-un anumit sens (principiul lui Bertholet). După acest principiu însă, toate reacțiile ar trebui să fie exoterme, pentru ca sistemul să se stabilizeze degajînd energie calorică. Experiența arată însă că sînt posibile și reacții spontane cu absorbție de căldură (endoterme), precum și reacții reversibile, care fiind exoterme într-un sens, evident sînt endoterme în sens opus. Rezultă că problema afinității reacțiilor chimice nu poate fi elucidată de către termochimie, adică cu ajutorul principiului I al termodinamicii.

Posibilitățile de determinare a căldurilor de reacție, precum și de calcularea unor călduri de reacție greu accesibile măsurătorilor, pe baza legilor termochimiei, i-au condus pe Fajans și Pauling la stabilirea unei corespondențe matematice între energiile de legătură și căldurile de formare (atomizare).

Energia de legătură dintre atomii unei combinații poate fi calculată, dacă se cunoaște căldura de atomizare a combinației respective. Prin căldură de atomizare se înțelege cantitatea de căldură necesară pentru a desface combinația respectivă în atomi liberi.

Pentru a înțelege legătura dintre căldura de atomizare și căldura de formare discutată la capitolul 5.3.5.2 să urmărim calculul căldurii de atomizare pentru cazul moleculei de CH_4, concepînd următorul proces ciclic:



Conform legii lui Hess rezultă că:

$$\Delta H_{at} = \Delta H_{subl.C} + 2\,\Delta H_{dH_2} - \Delta H_{fCH_4} = 124{,}2 + 2 \cdot 103{,}4 + 17{,}8 = 348{,}8 \text{ kcal}$$

unde; $\Delta H_{subl.C} = 124{,}2$ kcal este căldura de sublimare a carbonului solid

$\Delta H_{dH_2} = 103{,}4$ kcal este căldura de disociere a hidrogenului molecular:.

$\Delta H_{fCH_4} = -17{,}8$ kcal este căldura de formare a metanului.

Energia de 348,8 kcal este necesară pentru a rupe cele 4 legături C—H din metan și deci unei singure legături îi revine 87,2 kcal.

Ruperea unei singure legături C—H nu necesită bineînțeles această energie. Ea consumă numai la ruperea simultană a tuturor legăturilor din moleculă, adică la atomizarea moleculei.

Printr-un raționament similar se află pentru molecula de etan $\Delta H_{at} = 581{,}6$ kcal. Deoarece cele 6 legături C—H necesită $6 \cdot 87{,}2$ kcal diferența pînă la valoarea de 581,6 kcal, îi revine legăturii C—C (58,3 kcal). În mod analog se află energiile altor legături chimice, pornind din aproape în aproape,

de la molecule simple, la complexe. În tabelul 5-6 sînt redate cîteva energii de legătură, calculate din căldurile de atomizare ale substanţelor. Valorile lor sînt comparabile cu cele determinate pe cale spectroscopică (4.5.2).

Energii de legătură TABELUL 5–6

Legătura	C–H	C–C	C=C	C≡C	C=O	C–O	C–Cl	O–H
ΔH_{leg}(kcal)	87,23	58,22	100,0	123,0	149,0	70,0	66,5	110

În cazul moleculei de H_2O, cunoscîndu-se căldura de formare a apei gazoase (−58 kcal/mol) şi căldurile de disociere ale moleculelor de H_2 şi O_2 (103 şi 117 kcal/mol) se poate calcula căldura reacţiei de atomizare:

$$H_2O = 2\,H + O \qquad \Delta H_a = 220 \text{ kcal/mol}$$

Ea reprezintă suma energiilor necesare pentru a rupe cele două legături O–H, fiecare avînd o valoare medie de 110 kcal/mol.

$$H_2O_{(g)} = H_{2(g)} + 1/2\,O_2 \qquad \Delta H = +58 \text{ kcal}$$

$$H_2 \rightarrow 2\,H \qquad \Delta H = +103{,}3 \text{ kcal}$$

$$1/2\,O_2 \rightarrow O \qquad \Delta H = \frac{117}{2} = 58{,}5 \text{ kcal}$$

$$H_2O_{(g)} = 2\,H + O \qquad \Delta H_a = 58 + 103{,}3 + 58{,}5 = 220 \text{ kcal}$$

5.4. Principiul II al termodinamicii

Principiul II al termodinamicii a fost descoperit, înaintea enunţării primului principiu, de către S. Carnot (1825) care analizînd funcţionarea maşinilor termice, a demonstrat teorema independenţei randamentului acestora de fluidul motor. În timp ce principiul conservării energiei apropiat de intuiţia umană, s-a impus fără rezerve, principiul al doilea a întîmpinat dificultăţi, reprezentînd o noutate străină studiilor tradiţionale şi intuiţiei. Treptat însă caracterul său de lege cu valabilitate largă s-a fundamentat prin numeroasele sale aplicaţii. În timp ce principiul I este un principiu de bilanţ, arătînd că energia se conservă în procesele fizico-chimice, condiţiile de desfăşurare ale acestor procese şi sensul lor de evoluţie, sînt stabilite de principiul II, care este un principiu de evoluţie. El operează cu funcţia de stare entropie, care spre deosebire de energia internă se conservă numai în procesele cvazistatice din sisteme izolate şi creşte în procesele nestatice (ireversibile). Principiul echivalenţei dintre lucrul mecanic şi căldură nu dă informaţii asupra condiţiilor în care este posibilă conversia unei forme de energie în alta. Energia termică absorbită de sistem în condiţii date, nu poate fi transformată complet în lucru mecanic fără a se produce schimbări necompensate fie în sistem, fie în mediu înconjurător. Experienţa arată imposibilitatea transformării integrale a căldurii în lucru mecanic, în timp ce lucrul mecanic se poate trans-

Scanned with OKEN Scanner

forma integral în căldură. Această neechivalență între cele două forme de transmitere a energiei, duce la caracterul unilateral al proceselor naturale: într-un sistem închis procesele spontane (naturale) decurg în sensul dispariției lucrului mecanic potențial posibil. Dacă se transformă căldura $Q>0$ în lucrul mecanic W atunci:

$$|Q| \geq W \qquad (5-127)$$

iar dacă se transformă lucrul mecanic $W>0$ în căldură:

$$W \rightrightarrows |Q| \qquad (5-128)$$

(săgeata indică sensul procesului).

În opoziție cu fenomenele naturale (spontane) există procese antinaturale care nu se declanșează spontan, ci numai prin consum de energie. Dacă difuziunea gazelor este un proces natural spontan, procesul invers de separare, nu este spontan, fiind contrar evoluției naturale. Trecerea căldurii de la un corp cald la altul rece este spontan și are loc pînă la egalizarea temperaturii, fenomenul invers este antinatural și are loc numai cu cheltuială de lucru mecanic. Toate procesele naturale sînt spontane, ireversibile (nestatice) implicînd transformări necompensate. În procesele reversibile (cvazistatice) sistemul parcurge o serie continuă de stări de echilibru, fie într-un sens fie în sens opus, transformarea căldurii în lucru mecanic fiind compensată. Noțiunea de reversibilitate este strîns legată de cea de echilibru.

Tratarea fizică a principiului II se bazează pe studiile lui Carnot asupra randamentului de funcționare a mașinilor termice, iar formulările principiului II, legate de funcționarea acestor mașini, au un caracter intuitiv și se deduc urmînd ciclul de funcționare al unei mașini în patru timpi, construită din două surse de căldură, cu temperaturile T_1 și T_2 ($T_1>T_2$). Modelul idealizat este acționat de un mol de gaz ideal, ca fluid motor, supus unei transformări ciclice. Ciclul Carnot (figura 5-19) este închis de două izoterme și două adiabate, în diagrama $P-V$, suprafața ciclului reprezintă lucrul mecanic cedat de gaz mediului, iar în reprezentarea sugerată de Gibbs (figura 5-20)

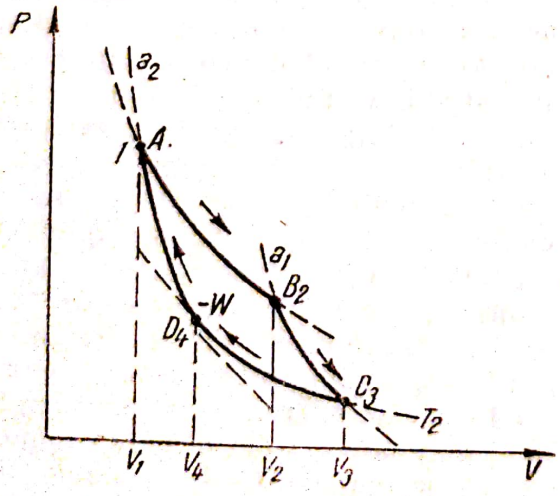


Fig. 5-19. Reprezentarea grafică a ciclului Carnot în diagramă Clapeyron.

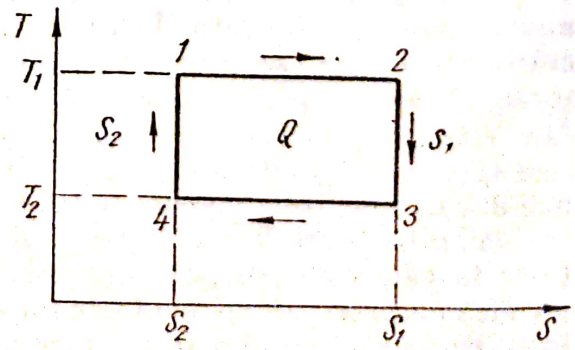


Fig. 5-20. Diagrama Gibbs a ciclului Carnot.

în coordonate S și T reprezintă căldura absorbită de gaz. Conform principiului echivalenței cele două arii sînt egale $Q=-W$, variația energiei interne fiind zero pentru o transformare ciclică. Transformările pe cicluri au loc în sensul săgeților.

După cum se vede în (figura 5-19), la destinderea izotermă a gazului în contact cu sursa caldă la T_1, cantitatea de căldură primită Q_1 va fi (la trecerea de la A la B):

$$Q_1=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}=-W_1 \qquad (5-129)$$

La destinderea adiabatică (trecerea de la B la C), $Q=0$ iar gazul se răcește pînă la T_2, lucrul de detentă $W_1'<0$ va fi:

$$W_1'=\Delta U_1=C_v(T_2-T_1) \qquad (5-130)$$

La comprimarea izotermă (trecerea de la C la D) gazul în contact cu sursa rece la T_2 cedează acesteia cantitatea de căldură $Q_2<0$:

$$Q_2=-W_2=RT_2\ln\frac{V_4}{V_3} \qquad (5-131)$$

La comprimarea adiabată, (trecerea de la D la A) din nou $Q=0$, gazul se încălzește la T_1 ($W_2'>0$):

$$W_2'=\Delta U_2=C_v(T_1-T_2) \qquad (5-132)$$

Lucrul total va fi: $W=W_1+W_1'+W_2+W_2'=-RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}-RT_2\ln\frac{V_4}{V_3}$ (5—133)

sau conform relațiilor (5—129) și (5—131):

$$W=-(Q_1+Q_2) \text{ sau } -W=+(Q_1+Q_2) \qquad (5-134)$$

respectiv $W<0$ deoarece $Q_1+Q_2>0$ (5—135)

Deci lucrul mecanic pentru întregul ciclu este negativ (cedat). Ținînd cont de ecuațiile adiabatelor (5—78) se poate scrie că:

$T_1V_2^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}$ și $T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_4^{\gamma-1}$ și prin împărțire rezultă:

$$\frac{V_2}{V_1}=\frac{V_3}{V_4} \qquad (5-136)$$

de unde lucrul total (5—133) devine:

$$-W=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}-RT_2\ln\frac{V_2}{V_1}=R(T_1-T_2)\ln\frac{V_2}{V_1} \qquad (5-137)$$

Împărțind relațiile (5—129) la (5—131) se obține:

$$\frac{Q_1}{Q_2}=-\frac{T_1}{T_2} \quad \text{sau} \quad \frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0 \qquad (5-138)$$

Raportul dintre cantitatea de căldură schimbată izoterm și reversibil și temperatura corespunzătoare schimbului, se numește căldură redusă. Într-un

Scanned with OKEN Scanner

ciclu Carnot, suma căldurilor reduse este zero, iar pentru un ciclu ireversibil este mai mică decît zero:

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leq 0 \qquad (5-139)$$

Randamentul maşinii termice este dat de raportul dintre căldura Q_1+Q_2 transformată în lucru mecanic şi cantitatea de căldură Q_1 primită de la sursa caldă:

$$\eta=\frac{Q_1+Q_2}{Q_1}=\frac{R(T_1-T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}}{RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}}=\frac{T_1-T_2}{T_1} \qquad (5-140)$$

Sau dacă se ţine cont de convenţia de semn ($Q_2<0$):

$$\eta=\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1} \qquad (5-141)$$

Corelînd relaţiile (5—141) şi (5—139) se obţine:

$$\frac{Q_1-Q_2}{Q_1}\leq\frac{T_1-T_2}{T_1} \qquad (5-142)$$

Din expresia randamentului rezultă că nu se poate converti căldură în lucru mecanic decît cu două surse de căldură, între care există o diferenţă de temperatură. Clausius stabileşte imposibilitatea transferului de căldură de la un corp rece la unul cald fără cheltuială de lucru mecanic. Generalizînd această concluzie se ajunge la ideea că toate procesele naturale sînt ireversibile. Principiul II arată că o maşină termică nu poate funcţiona cu o singură sursă de căldură (căldura nu este disponibilă în condiţii izoterme), demonstrînd astfel imposibilitatea existenţei unui perpetuum mobile de speţa a II-a. Dacă această maşină ar putea exista, energia apei oceanelor ar putea acţiona toate uzinele din lume şi după cca 2000 de ani, s-ar înregistra o scădere de temperatură cu 0,01°C.

Randamentul ciclului Carnot (5—141) devine 1 cînd temperatura sursei reci devine 0°K. Cum în general sursa rece este mediul ambiant, singura cale de a îmbunătăţi randamentul maşinilor termice, o reprezintă creşterea temperaturii sursei calde.

5.4.1. Entropia

Principiul II al termodinamicii a introdus funcţia de stare care redă sensul evoluţiei proceselor spontane, apreciind cantitativ gradul de ireversibilitate a acestora. Pornind de la relaţia (5—138) care arată că într-un proces ciclic suma căldurilor reduse este zero (sau generalizînd şi pentru ciclul reversibil relaţia (5—139)) Clausius transpune condiţia pentru cicluri infinit mici:

$$\oint_{rev}\frac{dQ}{T}=0 \quad \text{şi} \quad \oint_{irev}\frac{dQ}{T}<0 \qquad (5-143)$$

Scanned with OKEN Scanner

care definește entropia ca funcție de stare, prin relația diferențială:

$$dS=\frac{dQ}{T} \qquad (5-144)$$

Fiind o diferențială totală exactă, se integrează între limite:

$$\Delta S=S_2-S_1=\int_1^2\frac{dQ}{T} \qquad (5-145)$$

T fiind temperatura termodinamică, independentă de vreun corp termometric și aceeași pentru toate sistemele termodinamice.

Relația (5—144) arată că entropia este factorul de capacitate al căldurii (mărime extensivă și deci aditivă) în timp ce temperatura este factorul de intensitate.

În procesele izoterme reversibile relația (5—144) se integrează imediat:

$$\int dS=\Delta S=\frac{Q}{T} \qquad (5-146)$$

arătînd că entropia este egală cu căldura redusă a procesului.
În procese adiabatice reversibile ($dQ=0$) entropia nu variază:

$$\int dS=\int\frac{dQ}{T}=0 \quad \text{sau} \quad \Delta S=0 \qquad (5-147)$$

În procesele ireversibile, intervine inegalitatea:

$$\frac{dQ}{T}<dS \qquad (5-148)$$

care pentru transformările izoterme (ireversibile), conduce la expresia:

$$\int\frac{dQ}{T}<\Delta S \qquad (5-149)$$

iar pentru transformările adiabatice (ireversibile) ($dQ=0$) dă relația:

$$0<\Delta S \qquad (5-150)$$

Relația (5—150) arată că entropia crește în procesele nestatice (în sisteme izolate) fiind o măsură a ireversibilității acestora, deci a capacității de evoluție a unui sistem. Cu cît entropia are o valoare mai mare pentru un corp sau un sistem, cu atît șansele sale de transformare sînt mai reduse. Capacitatea de evoluție a sistemului se epuizează la atingerea valorii maxime a entropiei, cînd se atinge starea de echilibru ($dS=0$).

Combinînd condiția de echilibru (5—147) cu cea de evoluție (5—150) în raport cu entropia, se obține:

$$dS\geq 0 \qquad (5-151)$$

criteriul general de selecție al fenomenelor posibile dintr-o totalitate de procese propuse, indicînd sensul unic de desfășurare în natură (în sisteme izolate). Semnul egalității indică echilibrul.

Entropia, introdusă ca funcție univocă de stare, nu este o mărime intuitivă. Cu tot caracterul său abstract, entropia este, prin sensul ei fizic, funcția cea mai bogată în conținut din termodinamică.

Scanned with OKEN Scanner

Prin intermediul entropiei se stabilesc criteriile de evoluție ale proceselor fizico-chimice, posibilitatea lor de existență și criteriile de echilibru.

Procesele naturale se petrec în sisteme izolate cu variații pozitive de entropie. În cazul sistemelor neizolate se pot înregistra și scăderi de entropie, dacă se cedează căldură mediului sau altui sistem, a cărui entropie crește corespunzător. Trecerea ireversibilă a cantității de căldură Q de la un sistem cu temperatura T_1 la un sistem cu temperatura T_2, duce la scăderea entropiei primului sistem cu cantitatea Q/T_1 și la creșterea entropiei celui de al doilea sistem cu Q/T_2. Variația totală de entropie este pozitivă, dacă $T_1 > T_2$:

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} > 0 \qquad (5-152)$$

Deși fundamentată fizic și verificată prin aplicații, entropia a atras comentarii filozofice din cauza caracterului său lipsit de intuitivitate, susceptibil de abstractizare. Dacă în cazul principiului I este rațională generalizarea legii conservării materiei și mișcării, confirmată de concepțiile filozofiei materialist-dialectice, o asemenea extrapolare nu este valabilă pentru principiul II, care nu se poate extinde la univers. Concluziile lui Boltzmann, care imaginează lumea ca un sistem mecanic (compus dintr-un număr enorm de particule și având o durată imensă) privind legea de creștere a entropiei, conduc universul la un echilibru, o stare de fixitate (moarte termică) din care nu mai poate ieși. Universul însă este infinit în spațiu și timp, de aceea la nivelul universului starea de echilibru este exclusă și deci și egalarea parametrilor termodinamici. Legea creșterii entropiei este valabilă numai în sisteme izolate.

5.4.1.1. *Entropia gazului ideal*

Pentru a urmări cum variază entropia cu parametrii termodinamici se pornește de la relațiile reunite ale principiului I cu II:

$$dQ = dU + P dV = T dS \text{ și } dQ = dH - V dp = T dS \qquad (5-153)$$

în care se ține cont de legătura între U respectiv H și capacitatea calorică pe de-o parte și de legea generală a gazelor pe de altă parte ($PV = RT$):

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + R \frac{dV}{V} \text{ și } dS = C_p \frac{dT}{T} - R \frac{dP}{P} \qquad (5-154)$$

După integrare se obține entropia gazului, cu aproximația unei constante de integrare:

$$S = S_0 + C_v \ln T + R \ln V \text{ și } S = S_0 + C_p \ln T - R \ln P \qquad (5-155)$$

Dacă integrarea se face între două limite:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ și } S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \qquad (5-156)$$

Pentru cazul transformărilor izoterme se obține:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} \text{ și } S_2 - S_1 = R \ln \frac{P_1}{P_2} \qquad (5-157)$$

Scanned with OKEN Scanner

iar pentru cazul transformărilor izocore, respectiv izobare:

$$S_2 - S_1 = C_v \ln \frac{T_2}{T_1} \text{ și } S_2 - S_1 = C_p \ln \frac{T_2}{T_1} \qquad (5-158)$$

În procesele de transformare de stare fizică (topire, vaporizare etc.) care sînt reversibile și izoterme, variația de entropie se obține direct din ecuația (5—144):

$$\Delta S_{tr} = \frac{\Delta H_{tr}}{T_{tr}} \qquad (5-159)$$

Entropia unei substanțe în condiții izobare se poate deci calcula cu ajutorul relației (5—155):

$$S_T = S_0 + C_p \ln T \qquad (5-160)$$

dacă se cunoaște constanta de integrare S_0 și mersul capacității calorice C_p cu temperatura. Principiul II al termodinamicii nu permite însă calculul lui S_0.

Dacă în intervalul de temperatură $0° — T°$ K au loc și procese de transformare fizică (topire, vaporizare etc.) entropia corpului va fi:

$$S_T = S_0 + \int_0^{T_t} C_{ps} \mathrm{d} \ln T + \frac{\Delta H_t}{T_t} + \int_{T_t}^{T_f} C_{pl} \mathrm{d} \ln T + \frac{\Delta H_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T} C_{pg} \mathrm{d} \ln T \qquad (5-161)$$

5.4.1.2. *Semnificația statistică a entropiei*

Principiul II al termodinamicii este o lege statistică, aplicabilă numai sistemelor macroscopice. Într-un astfel de ansamblu există cea mai mare probabilitate ca moleculele să se miște haotic, procesul spontan fiind însoțit de creșterea entropiei. Entropia poate fi privită deci ca o măsură a stării haotice a unui sistem, respectiv a gradului său de ordonare. Starea macroscopică a unui sistem format din multe molecule este definită de o serie de stări microscopice, care caracterizează fiecare moleculă în parte. Practica arată că sistemele evoluează spre stările cele mai probabile cu o distribuție dezordonată a microstărilor, starea de echilibru fiind caracterizată prin valoarea maximă a probabilității termodinamice. Există deci o strînsă legătură între entropia S și probabilitatea termodinamică P. Ambele indică sensul de evoluție al fenomenelor naturale și spontane din sistemele izolate.

Legătura matematică dintre aceste două mărimi se poate găsi dacă se ține cont că probabilitatea compusă a unui sistem este dată de produsul probabilităților simple, ale părților componente:

$$P = P_1 \cdot P_2 \ldots \qquad (5-162)$$

pe cînd entropia compusă este dată de suma entropiilor parțiale:

$$S = S_1 + S_2 + \ldots \qquad (5-162)$$

Scanned with OKEN Scanner

Legătura dintre aceste două funcţii trebuie să fie logaritmică, astfel că se obţine ecuaţia Boltzmann-Planck:

$$S = K \ln P \qquad (5-164)$$

unde K este constanta lui Boltzmann a cărei valoare se calculează în raport cu un caz termodinamic simplu. Se consideră un sistem dat, divizat în două compartimente egale, iniţial separate între ele. Într-unul din compartimente există un mol de gaz, iar în al doilea este vid. Prin deschiderea comunicării dintre ele, în condiţii izoterme, gazul se repartizează uniform în cele două compartimente. Variaţia entropiei la destinderea izotermă va fi:

$$S_2 - S_1 = R \ln \frac{V_2}{V_1} = R \ln 2 \qquad (5-165)$$

Probabilitatea matematică ca fiecare moleculă să se găsească într-unul din cele două compartimente este 1/2. Probabilitatea ca toate moleculele unui mol să se afle într-un singur vas (V_1) este $P_1 = (1/2)^{\mathcal{N}}$. Probabilitatea ca moleculele să se găsească în întregul volum V_2, este egală cu certitudinea: $P_2 = 1$.

Conform relaţiei (5—164) variaţia de entropie şi probabilitate va fi:

$$S_2 - S_1 = K \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ sau } R \ln 2 = K \ln \frac{1}{(1/2)^{\mathcal{N}}} = K \mathcal{N} \ln 2$$

de unde

$$K = \frac{R}{\mathcal{N}} \qquad (5-166)$$

reprezintă constanta gazelor raportată la o singură moleculă.

5.4.2. Potenţiale termodinamice

Denumirea de potenţiale termodinamice se atribuie unor mărimi care au acelaşi rol în tratarea echilibrului chimic, cu cel îndeplinit de energia potenţială în caracterizarea echilibrelor mecanice. Potenţialele termodinamice se caracterizează prin valori care descresc în procesele spontane, aşa cum în mecanică decurg spontan procesele însoţite de scăderea energiei potenţiale. Definirea potenţialelor termodinamice are ca substrat, introducerea unor criterii de evoluţie şi de echilibru pentru procesele fizico-chimice, mai accesibile experimental, decît criteriul entropiei.

Dacă se porneşte de la relaţiile reunite ale principiului I şi II:

$$T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}U + P\mathrm{d}V \text{ şi } T\mathrm{d}S \geq \mathrm{d}H - V\mathrm{d}P \qquad (5-167)$$

(semnul $>$ referindu-se la procesele ireversibile), respectiv:

$$-P\mathrm{d}V \geq \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S \text{ şi } V\mathrm{d}P \geq \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S \qquad (5-168)$$

membrul drept, sugerează existenţa a două funcţii de forma:

$$U - TS = F \text{ şi } H - TS = G \qquad (5-169)$$

numite energie liberă (Helmholtz) şi entalpie liberă (Gibbs) sau împreună — potenţiale termodinamice.

Scanned with OKEN Scanner

Diferențiind relațiile (5—169) se obține:

$$dF = dU - TdS - SdT \text{ și } dG = dH - TdS - SdT \qquad (5-170)$$

sau în condiții izoterme și ținînd cont de relațiile (5—168):

$$(dF)_T \leq -PdV \text{ și } (dG)_T \leq VdP \qquad (5-171)$$

Dacă se menține constant volumul ($dV=0$), respectiv presiunea ($dP=0$):

$$(dF)_{T,V} \leq 0 \text{ și } (dG)_{T,P} \leq 0 \qquad (5-172)$$

relațiile (5—172) arată că decurg spontan în condiții izoterme și izocore, respectiv izobare, procesele însoțite de o micșorare a potențialelor termodinamice. Relația (5—172) reprezintă o nouă expresie a condiției de echilibru: la temperatură și volum, respectiv presiune constantă, potențialul termodinamic nu variază, atingînd o valoare minimă.

Potențialele termodinamice sînt funcții de stare, care nu depind de istoria sistemului, ci numai de starea sa inițială și finală. Variabilele lor sînt aceleași ca și ale energiei interne U, respectiv entalpiei H. Astfel că diferențialele totale exacte se exprimă în funcție de variabilele asociate:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T dV \text{ și } dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T dP \qquad (5-173)$$

Din relația de definiție a potențialelor termodinamice (5—169) se observă că atît energia internă, cît și entalpia H, se compun din două părți: una transformabilă în lucru mecanic (F sau G) și una netransformabilă (TS) numită și energie legată, care poate fi cedată numai sub formă de căldură.

Scoțînd din ecuațiile (5—166) valorile diferențialelor dU și dH:

$$dU \leq TdS - PdV \text{ și } dH \leq TdS + VdP \qquad (5-174)$$

se observă că se poate înlocui parametrul termic intensiv, temperatura, cu parametrul termic extensiv, entropia, astfel încît funcțiile U și H să fie exprimate prin relații de forma:

$$U = U(S, V) \text{ și } H = H(S, P)$$

Dacă se impun condițiile de entropie și volum, respectiv presiune, constante, se obține:

$$(dU)_{V,S} \leq 0 \text{ și } (dH)_{P,S} \leq 0 \qquad (5-175)$$

condiția de echilibru fiind egalitatea și semnul inegal indicînd procesul spontan, ireversibil. Relațiile (5—175) arată că energia internă și entalpia preiau rolul potențialelor termodinamice. La echilibrul unui proces fizico-chimic, la entropie și volum respectiv presiune constante, nu se înregistrează efecte termice, iar reacțiile exoterme decurg spontan.

5.4.2.1. *Variația potențialelor termodinamice cu parametrii de stare*

Variația potențialelor termodinamice cu variabilele asociate sînt consecința directă a ecuațiilor stabilite. Astfel pornind de la relațiile (5—173) (pentru procesele reversibile) se obține:

$$dU = TdS - PdV \text{ și } dH = TdS + VdP \qquad (5-176)$$

Scanned with OKEN Scanner

Comparînd relaţiile (5—175) cu expresia diferenţialelor totale ale lui U şi H funcţii de entropie şi volum, respectiv presiune:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV \text{ şi } dH=\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P dS+\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S dP \quad (5-177)$$

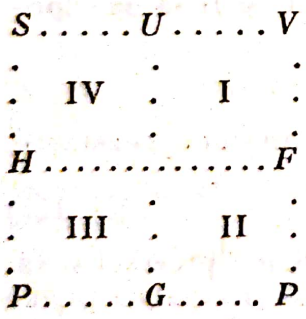
se obţin formulele înscrise în coloanele 1 şi 2 ale tabelului 5-7.

Relaţii între funcţii şi variabile termodinamice TABELUL 5-7

Funcţia de stare / Variabila de stare	U	H	F	G
S	$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V=T$	$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P=T$		
T			$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=-S$	$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P=-S$
V	$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S=-P$		$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T=-P$	
P		$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S=V$		$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T=V$

Variaţiile potenţialelor termodinamice cu parametrii asociaţi sînt redate în coloanele 3 şi 4 ale aceluiaşi tabel. Aceste derivate parţiale sînt rezultatul confruntării variaţiilor elementare ale potenţialelor termodinamice (5—172) cu ecuaţiile (5—169) şi (5—167) pentru procese reversibile:

$$dF=-PdV-SdT \text{ şi } dG=VdP-SdT \quad (5-178)$$



Din punct de vedere mnemotehnic (procedeu de memorare a cunoştinţelor) se pot regăsi corelaţiile dintre funcţiile şi variabilele caracteristice de stare, demonstrate termodinamic, dacă se aplică schema alăturată.

Din formulele înscrise în tabelul 5-7 se deduc cîteva regularităţi:

a) derivatele parţiale ale unui potenţial termodinamic în raport cu variabila termică extensivă, entropia, sînt egale cu variabila termică intensivă, temperatura:

b) derivatele parţiale ale unui potenţial termodinamic în raport cu variabila termică intensivă, temperatura, definesc entropia cu semn schimbat;

c) variaţia potenţialelor termodinamice în raport cu variabila extensivă, volum, conduce la parametrul intensiv, presiunea, cu semn schimbat;

d) între perechea variabilelor mecanice P şi V, există o reciprocitate, astfel că derivatele parţiale ale unor potenţiale termodinamice în raport cu presiunea, definesc volumul.

Scanned with OKEN Scanner

5.4.2.2. Afinitatea proceselor și ecuațiile lui Gibbs-Helmholtz

Scăderea de energie liberă, respectiv de entalpie liberă este egală cu lucrul maxim (reversibil) efectuat de un sistem într-un proces fizico-chimic și numit afinitate:

$$A=\Delta F=F_2-F_1 \text{ și } A=\Delta G=G_2-G_1 \qquad (5-179)$$

Acest lucru maxim este de fapt motorul tuturor proceselor termodinamice și deci și al reacțiilor chimice.

Rezultă că pentru a se produce spontan un proces fizico-chimic este necesar ca potențialul termodinamic al sistemului ce suferă transformarea să scadă și deci afinitatea A să fie negativă.

Iată deci că motorul reacțiilor chimice nu este căldura de reacție, fiind posibile atît reacții endoterme, cît și reversibile.

Ținînd cont de relațiile de definiție ale potențialelor termodinamice (5—168) se poate scrie pentru afinitate:

a) în procese izocore — b) în procese izobare —

$$A=\Delta F=\Delta U-T\Delta S \text{ și } A=\Delta G=\Delta H-T\Delta S \qquad (5-180)$$

Din relațiile (5—180) se vede că numai cînd $\Delta S=0$ sau foarte mic și la temperaturi joase, se poate aplica principiul lui Berthelot (§ 5.3.5.3). La temperaturi ridicate sau la valori mari ale lui $\Delta S(\Delta S>>0)$ devin posibile și reacțiile endoterme.

Distingem pentru reacțiile chimice, patru situații posibile:

$\Delta H>0$, $\Delta S<0$ — reacția nu are loc spontan la nici o temperatură, deoarece $A>0$;

$\Delta H>0$, $\Delta S>0$ — reacția se produce spontan numai la temperaturi ridicate cînd termenul $T\Delta S>\Delta H$;

$\Delta H<0$, $\Delta S>0$ — reacția se produce spontan la orice temperatură deoarece $A<0$;

$\Delta H<0$, $\Delta S<0$ — reacția este posibilă spontan numai la temperaturi joase (cînd $T\Delta S<\Delta H$).

Dacă în relațiile de definiție ale potențialelor termodinamice (5—168) se înlocuiește entropia din tabelul 5-7 (coloanele 3 și 4) se obțin ecuațiile lui Gibbs și Helmholtz:

$$F-U=T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ și } G-H=T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P \qquad (5-181)$$

Asemănător se poate scrie și pentru variația potențialelor termodinamice într-un proces de trecere de la starea 1 la 2:

$$\Delta F-\Delta U=T\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_V \text{ și } \Delta G-\Delta H=T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P \qquad (5-182)$$

Ecuațiile lui Gibbs-Helmholtz se pot scrie după trecerea lui G și F în membrul doi și împărțind cu T^2:

$$-\frac{U}{T^2}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V-\frac{F}{T^2}=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) \text{ și } -\frac{H}{T^2}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P-\frac{G}{T^2}=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{G}{T}\right) \qquad (5-183)$$

Scanned with OKEN Scanner

observăm că în aceste ecuații membrul doi este derivata în raport cu temperatura a fracției F/T respectiv G/T. Pentru un proces relațiile (5—183) se pot scrie sub forma:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta F}{T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)=-\frac{\Delta U}{T^2} \text{ și } \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G}{T}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)=-\frac{\Delta H}{T^2} \qquad (5—184)$$

Sub această formă (5—184) ecuațiile lui Gibbs-Helmholtz se folosesc pentru analizarea deplasării echilibrelor cu temperatura. Semnul derivatei $\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{A}{T}\right)$ depinde de semnul lui ΔU sau ΔH, adică de efectul caloric al procesului.

5.4.2.3. *Potențialul chimic*

În amestecuri potențialele termodinamice F și G depind și de compoziție, pe lîngă variabilele de stare P, V și T, astfel că variația elementară a potențialului termodinamic G (mai des folosit decît potențialul F) este:

$$dG=\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n_1,n_2\ldots n_i} dT+\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n_1,n_2\ldots n_i} dP+\sum_i\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2\ldots n_i} dn_i \qquad (5—185)$$

Entalpia liberă molară parțială, în condiții izobar-izoterme și la compoziție constantă:

$$G_i'=\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_1,n_2\ldots n_i}=\mu_i \qquad (5—186)$$

poartă numele de potențial chimic (izobar-izoterm).

Relația (5—185) în condiții izobar-izoterme devine:

$$(dG)_{P,T}=\sum_i \mu_i dn_i \qquad (5—187)$$

Pentru un sistem format din doi componenți, dG va fi:

$$dG=\mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2 \qquad (5—188)$$

Prin integrare între limitele 0 și G, respectiv 0 și n se obține:

$$G=\mu_1 n_1+\mu_2 n_2 \qquad (5—189)$$

Dar dG fiind o diferențială totală, se poate scrie:

$$dG=\mu_1 dn_1+\mu_2 dn_2+n_1 d\mu_1+n_2 d\mu_2 \qquad (5—190)$$

Comparînd relația (5—190) cu (5—188) rezultă:

$$n_1 d\mu_1+n_2 d\mu_2=0 \text{ sau } \sum_i n_i d\mu_i=0 \qquad (5—191)$$

Relația (5—191) poartă numele de ecuația lui Gibbs-Duhem care prin împărțirea cu $\sum n_i$, se poate scrie și sub forma:

Scanned with OKEN Scanner

$$\sum X_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (5-192) \quad \text{unde} \quad X_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \qquad (5-193)$$

Ecuațiile (5—191) și (5—192) leagă între ele variațiile potențialelor chimice ale componentelor unui sistem.

Potențialul chimic μ variază cu temperatura și presiunea, după aceleași legi ca și potențialul termodinamic G:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P}\right)_T = V_i' \text{ și } \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_P = -S_i' \qquad (5-194)$$

unde V_i' și S_i' sînt volumul molar parțial și entropia molară parțială a componentului i.

Pentru exprimarea variației cu temperatura a potențialului chimic μ se folosește ecuația Gibbs-Helmholtz, sub forma:

$$\mu_i - H_i' = T\left(\frac{\partial \mu i}{\partial T}\right)_P \qquad (5-195)$$

Așa cum în procesele fizice, potențialul termodinamic tinde spre o valoare minimă, pe care o atinge la echilibru, în reacțiile chimice potențialul chimic al substanțelor participante tinde spre o valoare minimă.

Potențialul chimic nu se poate determina direct experimental, dar ca toate mărimile molare parțiale și el depinde de compoziție.

Pentru un amestec de gaze ideale în care componentul i are presiunea parțială P_i, se poate scrie:

$$d\mu_i = V_i' \, dP \qquad (5-196)$$

Dacă se integrează între presiunea normală și P_i, rezultă:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + \int_1^{P_i} V_i' \, dP \qquad (5-197)$$

înlocuind $V_i' = \frac{RT}{P_i}$ relația (5—197) devine:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln P_i \qquad (5-198)$$

Pentru a putea exprima potențialul chimic în funcție de fracția molară X_i, se adună și se scade $RT \ln P$, unde P este presiunea totală:

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{P_i}{P} + RT \ln P = \mu_i^\circ + RT \ln X_i \qquad (5-199)$$

deoarece P_i/P este X_i și $\mu_i^\circ + RT \ln P = \mu_i^\circ$.

Această expresie, valabilă pentru amestecurile ideale în stare gazoasă, poate fi generalizată pentru toate amestecurile indiferent de starea lor de agregare, cu condiția să se comporte ca amestecuri ideale (fără interacții).

Pentru amestecurile reale, se introduce un factor de corecție cu care se înmulțește fracția molară:

$$a_i = \varphi_i \cdot X_i \qquad (5-200)$$

Scanned with OKEN Scanner

Fracţia molară corectată se numeşte activitate (raţională), iar relaţia (5—199) devine:

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln a_i \qquad (5-201)$$

În cazul soluţiilor diluate, deoarece fracţia molară este proporţională cu concentraţia, potenţialul chimic al unui component va fi:

$$\mu_i = \mu_i^{\bullet} + RT \ln C_i \qquad (5-202)$$

Relaţia (5—202) este valabilă pentru amestecurile cvasi-ideale. Pentru cele reale se introduce (în cazul soluţiilor de electroliţi tari), un alt factor de activitate, care conduce la activitatea practică:

$$a_i = f_i \cdot C_i \qquad (5-203)$$

Factorii de activitate φ_i şi f_i sînt numere subunitare care tind spre 1 cînd $a \to 0$.

În ecuaţiile potenţialului chimic (5—199), (5—201) şi (5—202) nu s-au notat diferit potenţialele normale (sau de referinţă) μ_i^0, deşi se referă la stări diferite. Ele sînt totuşi de fiecare dată univoc determinate prin mărimea de sub logaritm, reprezentînd potenţialul chimic în starea în care această mărime are valoarea 1 (P_i, X_i, a_i, C_i, a_i).

5.5. Principiul III al termodinamicii

Principiul III al termodinamicii a fost introdus de Nernst, în anul 1906 în urma studiilor unor sisteme în medii condensate, la temperaturi joase. Deşi principiul III nu introduce nici o funcţie termodinamică nouă, în opoziţie cu principiile I şi II, reprezintă totuşi un mare progres faţă de cele anterioare, prin el se finalizează calculul funcţiilor termodinamice, introduse ca variaţii, determinîndu-li-se valorile absolute şi pe baza acestora putîndu-se caracteriza echilibrul chimic. Deşi a fost prezentat numai pentru medii condensate, principiul III s-a extins, prin concluziile sale, şi la faza de gaz.

Calculul afinităţii numai din date termochimice, la orice temperatură, reprezintă un vechi deziderat al chimiştilor, realizabil abia prin aplicarea principiului III al termodinamicii. Relaţia afinităţii (5—180) arată că valorificarea sa implică cunoaşterea căldurii de reacţie (uşor accesibilă calorimetric) dar şi a variaţiei stoechiometrice de entropie, ceea ce impune cunoaşterea entropiilor componenţilor sistemului. Examinînd ecuaţia entropiei unei substanţe (5—160) se vede că este dată cu aproximaţia unei constante de integrare S_0 care nu se poate calcula cu ajutorul principiului II al termodinamicii.

Din analiza primelor două principii ale termodinamicii rezultă că funcţii de stare ca: energia internă, entalpia, energia liberă şi entalpia liberă, nu sînt determinate în valoare absolută. Dacă aceste rezultate convin situaţiilor în care se cer variaţiile funcţiilor asociate unor transformări, ele nu mai sînt însă mulţumitoare atunci cînd se cer calculele unor valori absolute. Principiul III s-a impus în termodinamică prin postularea constantelor de integrare şi astfel prin obţinerea afinităţii chimice, din aceste date.

Încă din 1888 Le Châtelier sesizase importanţa cunoaşterii constantelor de integrare pentru caracterizarea legilor echilibrului chimic,

considerînd posibilă determinarea lor din anumite proprietăţi fizice ale substanţelor. Ipoteza lui Le Châtelier a fost confirmată de către Nernst după stabilirea teoremei calorice, pe care s-au fundamentat enunţurile principiului III al termodinamicii.

Ecuaţia de definiţie a afinităţii (5—160) arată că afinitatea tinde să se apropie de căldura de reacţie, cînd temperatura tinde spre zero:

$$A = \Delta G \to \Delta H \text{ cînd } T \to 0 \quad (5-204)$$

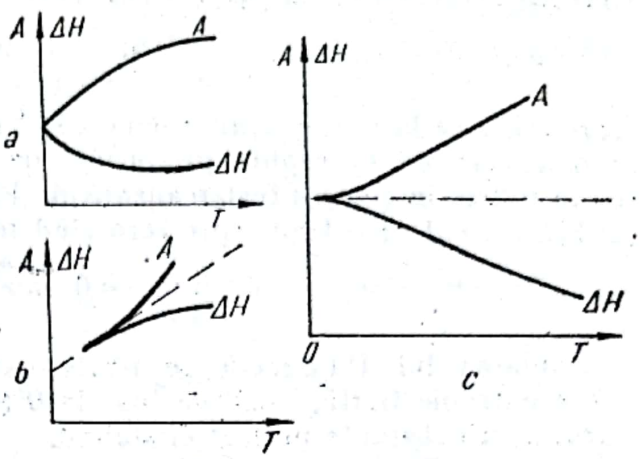


Fig. 5-21. Moduri posibile de convergenţă a curbelor A şi Δ H: modurile a şi b nu corespund realităţii.

Nernst, cercetînd o serie de reacţii chimice, arată că valoarea coeficientului termic al afinităţii chimice tinde asimptotic spre zero la scăderea temperaturii spre zero absolut, identificîndu-se cu coeficientul termic al variaţiei efectului caloric. Altfel spus, atît afinitatea reacţiei, cît şi efectul caloric admit o tangentă comună, în apropiere de zero absolut, care este paralelă cu axa temperaturilor (figura 5-21, *c*); celelalte moduri de convergenţă între A şi ΔH (figura 5-21, *a* şi *b*) nu corespund realităţii. Transpunerea matematică a acestei teoreme, este:

$$\lim_{T\to 0} \frac{\partial(\Delta G)_P}{\partial T} = \lim_{T\to 0} \frac{\partial(\Delta H)_P}{\partial T} = 0 \quad (5-205)$$

Teorema (5—205) constituie suportul enunţurilor principiului III al termodinamicii. În virtutea acestei teoreme şi a legii lui Kirchoff (5—122) rezultă unul din enunţurile principiului III:

$$\lim_{T\to 0} \Delta C_P = 0 \quad (5-206)$$

La limita inferioară a temperaturilor, variaţia stoechiometrică a capacităţii calorice a unui ansamblu de corpuri în interacţie, se anulează. Se poate presupune că existînd identitate între capacităţile calorice ale reactanţilor şi ale produşilor de reacţie, toate corpurile sistemului au la 0° K aceeaşi capacitate calorică, egală cu zero:

$$\lim_{T\to 0} C_P = 0 \text{ sau } C_{P_0} = 0 \quad (5-207)$$

Extinderea rezultatului ecuaţiei (5—206) de la sistem la corp (5—207) este justificată de teoria lui Debye asupra capacităţii calorice a corpurilor solide (§ 5.3.1.2).

Dacă se reia teorema lui Nernst formulată în raport cu entalpia liberă şi ţinînd cont de egalitatea (vezi tabelul 5-7):

$$\frac{\delta(\Delta G)}{\partial T} = -\Delta S$$

Scanned with OKEN Scanner

rezultă un alt enunț al principiului III:

$$\lim_{T\to 0} \Delta S = 0 \qquad (5-208)$$

care arată că la temperaturi vecine cu 0° K entropiile reactanților sînt perfect compensate de entropiile produșilor de reacție. Extinderea acestui enunț de la sistem la corp a fost realizată de Planck, care admite că la solide pure și lichide, entropia tinde spre zero cînd temperatura tinde spre 0°K.

$$\lim_{T\to 0} S = 0 \text{ sau } S_0 = 0 \qquad (5-209)$$

Formularea lui Planck se poate exprima și astfel: fiecare substanță are o entropie finită, pozitivă, dar la 0°K entropia devine egală cu zero, în cazul unei substanțe perfect cristaline.

Conținutul principiului III are consecințe directe la calculul valorilor absolute ale entropiei și altor mărimi termodinamice.

Datorită caracterului deductiv al termodinamicii, enunțurile primare pot genera noi enunțuri. Avînd în vedere că limita entropiei este finită cînd $T\to 0$, se pot obține expresii privind funcțiile U, H, F și G.

$$\lim_{T\to 0} H = \lim_{T\to 0} G; \quad \lim_{T\to 0} U = \lim_{T\to 0} F \qquad (5-210)$$

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = 0; \quad \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = 0 \qquad (5-211)$$

$$\lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = 0; \quad \lim_{T\to 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \qquad (5-212)$$

Relațiile (5—210), (5—211) și (5—212) precum și (5—207) sau (5—209) arată că o serie de proprietăți ale fazei condensate nu mai depind de temperatură în apropiere de 0°K.

Principiul III al termodinamicii poate fi considerat principiul imposibilității existenței unui perpetuum mobile de specia a III-a, adică nu se poate construi o mașină termică care să funcționeze pe seama răcirii unui corp pînă la 0°K.

5.5.1. Calculul entropiilor absolute

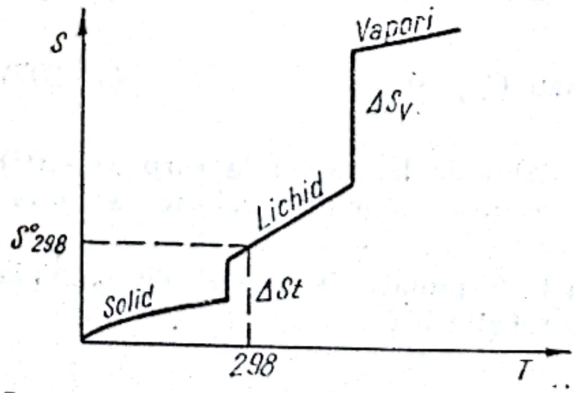


Fig. 5-22. Variația entropiei cu temperatura.

Entropia de 0°K fiind egală cu zero (5—209), rezultă că entropia unui corp poate fi calculată din date termice, dacă se cunoaște mersul capacităților calorice în funcție de temperatură (5—161). În figura 5-22 s-a redat schematic curba entropiei unei substanțe cu temperatura. Creșterile line corespund variației în cadrul unei faze, iar salturile corespund proceselor de transformare, de fază (topire, fierbere etc.).

Scanned with OKEN Scanner

În tabelul 5-4 sînt trecute valorile standard ale entropiilor (adică entropii la presiunea de 1 atm şi temperatura de 298°K), S^0_{298}. Afinitatea standard a reacţiilor chimice se poate deci calcula imediat:

$$A^0_{298}=\Delta H^0_{298}-298\ \Delta S^0_{298} \qquad (5-213)$$

Pentru alte temperaturi, afinitatea normală $A°$ se calculează cu relaţia:

$$A^0_T=\Delta H^0_{298}+\int_{298}^{T}\Delta C_J\,dT-T\left[\Delta S^0_{298}+\int_{298}^{T}\Delta C_P\,d\ln T\right]=\Delta H^0_{298}-T\Delta S^0_{298}+$$

$$+\int_{298}^{T}\Delta C_P\,dT-T\int_{298}^{T}\Delta C_P\,d\ln T \qquad (5-214)$$

Pentru a se evita o serie de calcule, U l i c h a propus în 1939, unele aproximaţii:

a) se consideră $\Delta C_P=0$ (atunci se anulează integrala);

b) se consideră $\Delta C_P=a$ (o constantă);

c) se ţine cont de dependenţa lui C_P cu T, sub formă de polinoame (5—61).

Cu toate că afinitatea variază uneori destul de mult cu condiţiile de lucru, putem obţine informaţii utile (din afinitatea normală A^0), dacă reacţia se poate produce sau nu, în mod spontan:

— dacă $A^0 \leq -10$ kcal, reacţia se produce în orice condiţii;

— dacă $A^0 \geq 10$ kcal, practic reacţia nu se poate produce;

— dacă A^0 este cuprinsă între -10 kcal şi $+10$ kcal, reacţia se poate produce într-un sens sau altul, în funcţie de valorile parametrilor termodinamici (presiune, temperatură şi compoziţie). De fapt în ecuaţiile lui Gibbs-Helmholtz (5—184) se introduce, pentru discuţia deplasării echilibrului cu temperatura, această afinitate normală A^0.

5.5.2. Interpretarea statistică a principiului III

Relaţia lui B o l t z m a n n dintre probabilitatea termodinamică şi entropie (5—164), face posibilă interpretarea statistică a principiului III al termodinamicii.

Enunţul lui P l a n c k (5—209) este confirmat de consideraţii statistice. La temperatura extremă de 0°K există o corespondenţă univocă între micro şi macrostarea unui sistem, astfel că probabilitatea termodinamică de stare ia valoarea maximă $P_0=1$. Există deci o singură modalitate de a realiza această stare şi anume cea existentă în corpul solid ideal, la temperatura de 0°K, cînd toate particulele din reţeaua cristalină au aceeaşi energie (o semicuantă de vibraţie). Entropia corpurilor este pozitivă, numărul de stări cuantice ale moleculei fiind în mod necesar mai mare sau cel puţin egal cu unitatea. Dacă temperatura este micşorată, energia internă a substanţei scade, la fel şi numărul de stări posibile. La o temperatură tinzînd spre 0°K, numărul de stări tinde spre unitate, astfel ca $S_0=0$.

Situaţia se schimbă cînd apar impurităţi (cristale mixte) deoarece acum devin posibile mai multe distribuţii, cu toate că particulele au aceeaşi energie. În această situaţie, atît probabilitatea termodinamică, cît şi entropia cresc.

Scanned with OKEN Scanner

Deci principiul III este riguros valabil numai pentru substanțe pure (corpul solid ideal). Termodinamica statistică scoate în evidență însă faptul că entropia se poate datora nu numai distribuției diferite a energiei între particule, ci și unei configurații diferite a particulelor. Se deosebește astfel entropia termică S_t și entropia de configurație S_c. Entropia totală este aditivă:

$$S = S_t + S_c \qquad (5-215)$$

La un cristal mixt, la 0°K entropia termică este nulă, dar cea de configurație diferă de zero.

5.5.3. Obținerea unor temperaturi foarte joase

Deși enunțul lui Planck s-a stabilit în ipoteza atingerii temperaturii de 0°K, el se aplică în realitate la temperaturi vecine acesteia. Rezultatele științei au corectat imaginea atribuită temperaturii de 0°K, una din barierele fizicii pentru care se admite apropiere nelimitată, fără să poată fi însă atinsă. Nu există proces fizic sau chimic în decursul căruia să poată fi atinsă temperatura de zero absolut, printr-un număr finit de operații. Realizările obținute în domeniul temperaturilor joase s-au apropiat de limita −273,16°C.

Cu ajutorul efectului Joule-Thomson, s-a putut obține în mașini de tip Linde, He lichid (4,22°K), iar prin evaporarea He lichid și sublimarea He solid s-a realizat temperatura de 0,7°K.

Deoarece în apropiere de 0°K toate capacitățile calorice se anulează, a trebuit să se găsească o altă cale de răcire în continuare.

O astfel de posibilitate o reprezintă efectul magneto-caloric: cînd se introduc substanțe paramagnetice într-un cîmp magnetic, ele se încălzesc, iar la suprimarea cîmpului magnetic, se răcesc. Explicarea fenomenului se poate face ținînd cont că entropia se compune din componenta termică și cea de configurație (5—215). La aplicarea cîmpului magnetic, orientarea magneților elementari, crește ordinea sistemului, scăzînd entropia de configurație S_c. Procesul fiind adiabatic, entropia totală rămîne constantă, deci crește cea termică S_t, respectiv temperatura. La demagnetizare, scade ordinea, crescînd entropia de configurație S_c scade cea termică S_t și odată cu ea temperatura corpului. Dacă după demagnetizare, substanțele paramagnetice se răcesc cu He lichid, se izolează și se demagnetizează în vid, se ating temperaturi pînă la 0,001°K. În 1956, aplicînd această metodă, s-au atins temperaturi de 10^{-6}K, prin demagnetizarea adiabatică a nucleelor de cupru.

Scanned with OKEN Scanner

6

ECHILIBRUL FIZIC

În condiţii izoterm-izobare există echilibru într-un sistem atunci cînd entalpia liberă a acestuia, G, este minimă şi constantă, adică afinitatea procesului este nulă:

$$G_{initial}=G_{final} \text{ sau } \Delta G=A=0 \qquad (6-1)$$

În cazul echilibrului între faze diferite atunci cînd nu are loc o reacţie chimică, procesul termodinamic poate consta în trecerea unui component dintr-o fază în alta. Dacă sistemul conţine un singur component, avem echilibru între fazele A şi B cînd:

$$G_A=G_B \qquad (6-2)$$

În sisteme cu mai mulţi componenţi, se operează cu potenţialul chimic şi condiţia de echilibru pentru componentul i, va fi:

$$\mu_{iA}=\mu_{iB} \text{ sau } \Delta\mu=A=0 \qquad (6-3)$$

Pentru ca întregul sistem să se afle în echilibru, este necesar ca condiţia (6—3) să fie îndeplinită pentru toţi componenţii în toate fazele sau potenţialul chimic al fiecărui component în parte să fie acelaşi în toate fazele.

În condiţii izoterm-izobare, cele mai uzuale procese de echilibru sînt transformările de stare fizică: topire, vaporizare, sublimare, precum şi transformările polimorfe.

Starea de echilibru nu trebuie înţeleasă ca o stare, lipsită de procese sau transformări, ci ca o stare în care procesele opuse se desfăşoară cu viteze egale şi se supun condiţiilor (6—1) sau (6—3).

6.1. Deplasarea echilibrului cu parametrii de stare

Deplasarea oricărui echilibru cu factorii exteriori are loc după anumite legi, rezumate într-un principiu de foarte mare generalitate, enunţat de Le Châtelier şi Braun, spre sfîrşitul secolului trecut:

„Un sistem în echilibru va suferi sub acţiunea unor forţe din afară acea transformare, care tinde să micşoreze efectul acestei acţiuni". Astfel, în cazul creşterii de temperatură, se vor produce în sistem procese endoterme, care tind să micşoreze creşterea temperaturii sistemului, prin consum de căldură. La creşterea presiunii, se vor produce în sistem procese care au loc cu micşorarea volumului. La creşterea concentraţiei, se vor produce procese care au ca urmare diluarea sistemului.

Scanned with OKEN Scanner

Evaluarea cantitativă a deplasării echilibrelor se face pe baza principiului II al termodinamicii, folosind în cazul sistemelor cu un singur component ecuaţia lui Clausius-Clapeyron, iar în cazul sistemelor cu mai mulţi componenţi, ecuaţia lui Gibbs-Helmholtz (5.4.2.2).

6.1.1. Ecuaţia lui Clausius-Clapeyron

În sistemele cu un singur component, poate fi vorba de deplasarea echilibrului dintre faze, numai dacă există cel puţin două faze în echilibru. Într-un astfel de sistem, deplasarea echilibrului cu temperatura se va manifesta prin modificarea presiunii de echilibru. Pentru ca echilibrul să se păstreze şi în noile condiţii, este necesar ca unei modificări a entalpiei libere dG_1 în faza 1, să-i corespundă o modificare de aceeaşi mărime dG_2 în faza 2:

$$dG_1 = dG_2 \text{ sau } dA = 0 \qquad (6-4)$$

Înlocuind valorile lui dG_1 şi dG_2 (5—178) rezultă:
$V_1 dP - S_1 dT = V_2 dP - S_2 dT$ sau după regrupare:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \qquad (6-5)$$

Dacă se înlocuieşte entropia de transformare conform relaţiei (5—159):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T(V_2 - V_1)} \qquad (6-6)$$

se obţine ecuaţia lui Clausius-Clapeyron cu ajutorul căreia se poate calcula variaţia presiunii de echilibru cu temperatura, pentru procesele de vaporizare, sublimare, topire şi transformările polimorfe.

6.1.1.1. *Echilibrul de vaporizare şi sublimare*

Echilibrul de vaporizare se stabileşte în sisteme conţinînd un lichid în contact cu vaporii săi saturaţi. Presiunea de echilibru a vaporilor saturaţi se numeşte tensiunea de vapori şi are o valoare bine determinată la o temperatură dată, pentru orice lichid.

Modul cum variază tensiunea de vapori în funcţie de temperatură este arătat calitativ de principiul lui Le Châtelier-Braun. Creşterea de temperatură favorizează producerea procesului endoterm de vaporizare, deci tensiunea de vapori va creşte cu temperatura.

Variaţia tensiunii de vapori P cu temperatura a fost redată printr-o ecuaţie empirică:

$$\lg P = -\frac{A}{T} + B \qquad (6-7)$$

în care A şi B sînt constante care într-un interval restrîns de temperatură sînt independente de temperatură.

La relaţia empirică (6—7) se poate ajunge, pornind de la ecuaţia lui Clausius-Clapeyron (6—6), aplicată fenomenului de vaporizare:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{T(V_v - V_l)} \qquad (6-8)$$

Scanned with OKEN Scanner

Notăm cu ΔH_v entalpia de vaporizare (căldura latentă);
V_g — volumul vaporilor care în baza ecuației (5—5) este RT/P;
V_l — volumul lichidului care se neglijează față de V_g;
Ecuația (6—8) devine:

$$\frac{dP}{dT}=\frac{\Delta H_v}{RT^2}\,P \text{ sau } \frac{d\ln P}{dT}=\frac{\Delta H_v}{RT^2} \qquad (6-9)$$

Separînd variabilele în ecuația (6—9) și integrînd, se obține:

$$\int\frac{dP}{P}=\frac{\Delta H_v}{R}\int\frac{dT}{T^2} \text{ respectiv } \ln P=-\frac{\Delta H_v}{RT}+\text{const.} \qquad (6-10)$$

Dacă integrarea se efectuează între două limite:

$$\ln\frac{P_2}{P_1}=-\frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{1}{T_2}-\frac{1}{T_1}\right]=\frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}\right] \qquad (6-11)$$

Ecuația (6—11) permite să se calculeze tensiunea de vapori P_2 la o temperatură T_2, dacă se cunoaște tensiunea de vapori P_1 la o temperatură T_1 și căldura latentă de vaporizare ΔH_v.

Trecînd la logaritmi zecimali, din relația (6—10) se obține:

$$\lg P=-\frac{\Delta H_v}{2{,}3\cdot RT}+\text{const.} \qquad (6-12)$$

Comparînd relația (6—12) cu relația empirică (6—7) se vede că:

$$A=\frac{\Delta H_v}{2{,}3\cdot R} \qquad (6-13)$$

În figura 6-1 s-a reprezentat mersul tensiunii de vapori la lichide cu temperatura. După cum se vede (curba *a*) tensiunea de vapori variază exponențial cu temperatura, pînă la punctul critic *C*. Dacă se reprezintă lg *P* (curba *b*) în funcție de $1/T$ se obține o dreaptă cu panta negativă, al cărui coeficient unghiular permite să se calculeze căldura latentă de vaporizare, ΔH_v. Căldura latentă ΔH_v mai poate fi obținută și prin calcul aplicînd ecuația (6—11), dacă se măsoară tensiunea de vapori la două temperaturi diferite.

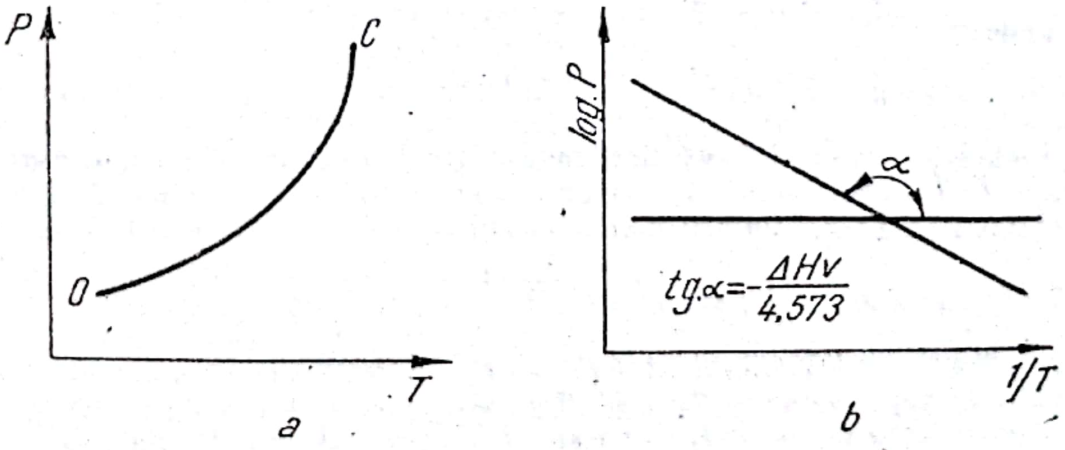


Fig. 6-1. a) Variația tensiunii de vapori a lichidelor cu temperatura.
b) Reprezentarea logaritmică a tensiunii de vapori în funcție de 1/T.

Scanned with OKEN Scanner

Cînd tensiunea de vapori egalează presiunea atmosferică, lichidul fierbe. Dacă se modifică presiunea exterioară, se modifică şi temperatura de fierbere, după curba *OC*. Astfel apa fierbe la presiunea de o atmosferă la 100°C, la presiunea de 18 mm coloană de Hg la 20°C şi la presiunea de două atmosfere, la 120°C.

Variaţia temperaturii de fierbere cu presiunea are numeroase aplicaţii tehnice. Cînd există pericolul de descompunere în timpul distilării (fierberii), se distilă în vid la temperaturi mult mai joase, de exemplu concentrarea soluţiei de zahăr în fabricile de zahăr, distilarea păcurii pentru obţinerea uleiurilor de uns etc. Pentru grăbirea unor procese se efectuează fierberea în autoclave (vase cu pereţi groşi ermetic închise) la presiunea mărită de cîteva atmosfere. Astfel se realizează fierberea lemnului cu leşie de bisulfit de calciu la 140—150°C şi presiunea de 5—6 atmosfere, sterilizarea instrumentelor medicale la 120—125°C şi presiunea de 2—2,5 atmosfere etc.

Spre sfîrşitul secolului XIX s-au stabilit două reguli empirice privitoare la fenomenul de fierbere:

a) Regula lui G u l d b e r g care precizează că temperatura de fierbere la presiunea normală reprezintă 0,64 din temperatura critică a unui lichid;

b) Regula lui T r o u t o n, care constată că raportul dintre căldura latentă de fierbere şi temperatura de fierbere este aceeaşi pentru toate lichidele neasociate ~21,5 cal/grd.

Aceste două reguli pot fi deduse dacă se integrează ecuaţia (6—10) între temperatura de fierbere T şi cea critică T_c:

$$\lg \frac{P}{P_c} = A\left[\frac{1}{T_c} - \frac{1}{T}\right] \qquad (6-14)$$

sau introducînd presiunea şi temperatura redusă:

$$\lg \pi = \frac{A}{T_c}\left[1 - \frac{1}{0}\right] \qquad (6-15)$$

Dacă se reprezintă grafic $\lg \pi$ în funcţie de $1/0$ se obţin drepte cu o pantă vecină cu 3 (adică $A/T_c \simeq 3$) pentru lichide cu P_c cuprinse între 40—60 atmosfere. Înlocuind aceste valori se obţine pentru T_f (la $P=1$ atm):

$$\lg \frac{1}{50} = 3\left[1 - \frac{T_c}{T_f}\right] \text{ respectiv } \lg 50 = 1{,}699 = 3\left[\frac{T_c}{T_f} - 1\right] \qquad (6-16)$$

de unde:

$$\frac{T_f}{T_c} = 0{,}64 \qquad (6-17)$$

Lichidele care prezintă asociaţii moleculare dau valori mai mici, de exemplu la apă $T_f/T_c = 0{,}58$.

Ţinînd cont că:

$$\frac{A}{T_c} = 3 \qquad (6-18)$$

şi combinînd cu relaţiile (6—13) şi (6—17) se obţine:

$$\frac{\Delta H_v}{T_f} = \frac{2{,}3 \cdot R \cdot 3}{0{,}64} \simeq 21{,}5 \text{ cal/grd} \qquad (6-19)$$

Relaţia (6—19) reprezintă, de fapt, entropia de fierbere a unui lichid.

Scanned with OKEN Scanner

În mod similar se poate discuta și fenomenul de sublimare, cu deosebire că în locul căldurii latente de vaporizare ΔH_v intervine căldura latentă de sublimare ΔH_s:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_s}{T(V_g - V_s)} \qquad (6-20)$$

ΔH_s fiind mai mare decît ΔH_v, panta curbei de sublimare este mai mare decît a curbei de vaporizare și începe la temperaturi mai joase (la care corpul se află în stare solidă), reprezentînd echilibrul de trecere a corpului solid în stare de gaz. Presiunea de echilibru a vaporilor saturați în contact cu corpul solid se numește tensiune de sublimare și are o valoare bine determinată la o temperatură dată. Conform principiului lui Le Châtelier-Braun, creșterea de temperatură favorizează producerea procesului endoterm de sublimare, deci și tensiunea de sublimare crește cu temperatura.

6.1.1.2. *Echilibrul de topire – diagrame de stare fizică*

Echilibrul dintre o fază solidă și una lichidă se deplasează cu temperatura tot după legea lui Clausius-Clapeyron:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_t}{T_t(V_l - V_s)} \qquad (6-21)$$

La procesul de topire interesează mai mult variația temperaturii de topire în funcție de presiune, de aceea se inversează coeficientul diferențial:

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T_t(V_l - V_s)}{\Delta H_t} \qquad (6-22)$$

Semnul derivatei dT/dP este dat de semnul parantezei $(V_1 - V_s)$ deoarece atît ΔH_t cît și T_t sînt pozitive.

Dacă volumul molar al solidului (V_s) este mai mic decît cel al lichidului (V_l) derivata va fi pozitivă, adică temperatura de topire se mărește cu creșterea presiunii. Este cazul majorității substanțelor. Există însă și cîteva substanțe la care volumul molar în stare solidă este mai mare decît cel în stare lichidă, la acestea, temperatura de topire scade cu creșterea presiunii. Astfel se comportă apa, fonta, stibiul și bismutul.

Urmarea cunoscută a acestui comportament este faptul că gheața plutește la suprafața apei și sticlele în care îngheață apa se sparg. La conservarea alimentelor prin frig, cristalele de gheață străpung pereții celulelor și la dezgheț se scurge lichidul celular. Acest neajuns poate fi în bună măsură evitat prin înghețarea bruscă la −60°C, cînd apar cristale foarte mărunte de gheață care nu mai străpung pereții celulari.

Reunind curbele de vaporizare (6—12), sublimare (6—20) și topire (6—21) într-o singură diagramă, se obține o diagramă de fază. În figura 6-2 este redată diagrama de fază a apei. Se observă panta negativă a curbei de topire, care se ridică pînă la presiuni foarte mari, pe cînd curba de vaporizare poate fi urmărită numai pînă la punctul critic C. Cele trei curbe, care reprezintă trei echilibre (între solid și gaz, lichid și gaz, solid și lichid) se întîlnesc în punctul triplu 0, în care pot coexista cele trei stări.

Scanned with OKEN Scanner

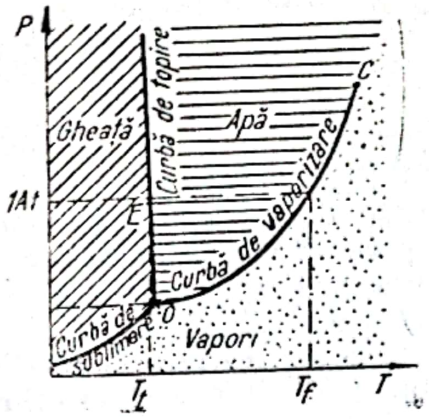


Fig. 6-2. Diagrama de fază a apei.

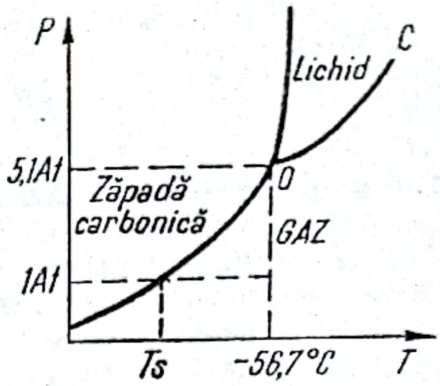


Fig. 6-3. Diagrama de fază a CO_2.

Intersecția izobarei de la 1 atm cu curba de topire ne dă temperatura de topire a substanței, iar cu curba de vaporizare, ne dă temperatura de fierbere.

Substanțele al căror punct triplu se află la o presiune mai mare decît cea atmosferică nu se topesc la presiune normală, ci trec direct în stare de vapori, adică sublimează. Un exemplu îl constituie CO_2, a cărui diagramă e reprezentată în figura 6-3. În butelii, CO_2 se află la o presiune de 60 atm (presiunea vaporilor la temperatura camerei). Avînd punctul triplu la —56,7°C și 5,1 atm, dreapta $P=1$ atm nu intersectează decît curba de sublimare, de aceea, la presiunea normală, se găsesc în echilibru numai faza solidă cu cea gazoasă. La scoaterea lichidului din butelie (trecerea la presiunea atmosferică) o parte se evaporă, provocînd răcirea restului, care trece în faza solidă, rezultînd zăpada carbonică.

6.1.1.3. *Echilibre polimorfe*

Unele substanțe pot prezenta în stare solidă mai multe forme cristaline. Această proprietate este cunoscută sub denumirea de polimorfism, sau în cazul substanțelor simple — alotropie. Dacă trecerea de la o formă cristalină la alta se realizează prin modificarea temperaturii, vorbim despre enantiotropie, iar dacă pentru o presiune dată una din forme este stabilă la orice temperatură, iar celelalte instabile, vorbim despre monotropie. Un exemplu de enantiotropie îl reprezintă sulful și staniul, iar de monotropie, carbonul. Dintre cele două modificații cristaline ale carbonului, grafitul este termodinamic stabil la orice temperatură, iar diamantul, instabil.

Care anume din forme este stabilă la o anumită temperatură, depinde de semnul afinității pentru transformarea respectivă. În figura 6-4 este redată variația afinității și a entalpiei de reacție pentru transformarea $Sn_{alb} — Sn_{cenușiu}$, iar în figura 6-5 pentru transformarea grafit-diamant. Se observă din figura 6-4 că curba afinității taie axa temperaturilor la 286°K (13°C). La această temperatură $A=0$ și deci cele două forme sînt în echilibru. La temperaturi mai joase Sn_{alb} se transformă în cel cenușiu. În figura 6-5 se observă că curba afinității rămîne în domeniul pozitiv pentru toate temperaturile, adică în tot domeniul de temperaturi este stabil numai grafitul.

Scanned with OKEN Scanner

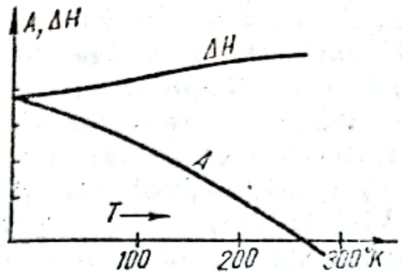


Fig. 6-4. Curba afinității și a căldurii de reacție în funcție de temperatură pentru transformarea Sn alb→Sn cenușiu.

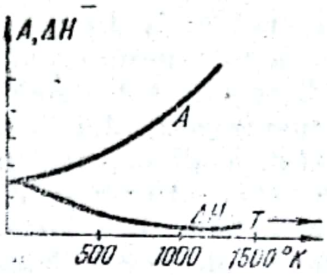


Fig. 6-5. Curba afinității și a căldurii de reacție în funcție de temperatură pentru transformarea grafit → diamant.

În figura 6-6, *a* este redată diagrama de fază a sulfului. Se vede că domeniul de existență al sulfului monoclin este limitat; la presiuni mai mari de 1290 atm (punctul *E*) enantiotropia sulfului dispare, el devine monotrop, forma rombică fiind stabilă. La presiune atmosferică, temperatura de transformare a sulfului rombic în monoclin este de 95,5°C. Curba *AB*, respectiv *AD'*, reprezintă curba de sublimare a sulfului rombic, *BD* curba de sublimare a sulfului monoclin, *DC* cea de vaporizare, *DE* cea de topire a sulfului monoclin, *D'E* cea de topire a sulfului rombic și *BE* cea de transformare a sulfului rombic în monoclin. Curba de topire a sulfului rombic *D'E* se obține la încălzire rapidă, cînd forma rombică nu are timp să se transforme în cea monoclină.

La răcire rapidă se separă mai întîi cristalele formei mai bogate în energie, care apoi se transformă treptat în forma stabilă. Oswald a stabilit regula treptelor de reacție, care afirmă că: la apariția unei faze noi, dintr-o stare nestabilă a sistemului, se separă inițial formele bogate în energie, care sînt mai nestabile.

În figura 6-6, *b* este reprezentată diagrama de fază a carbonului (cu scara presiunilor deformată).

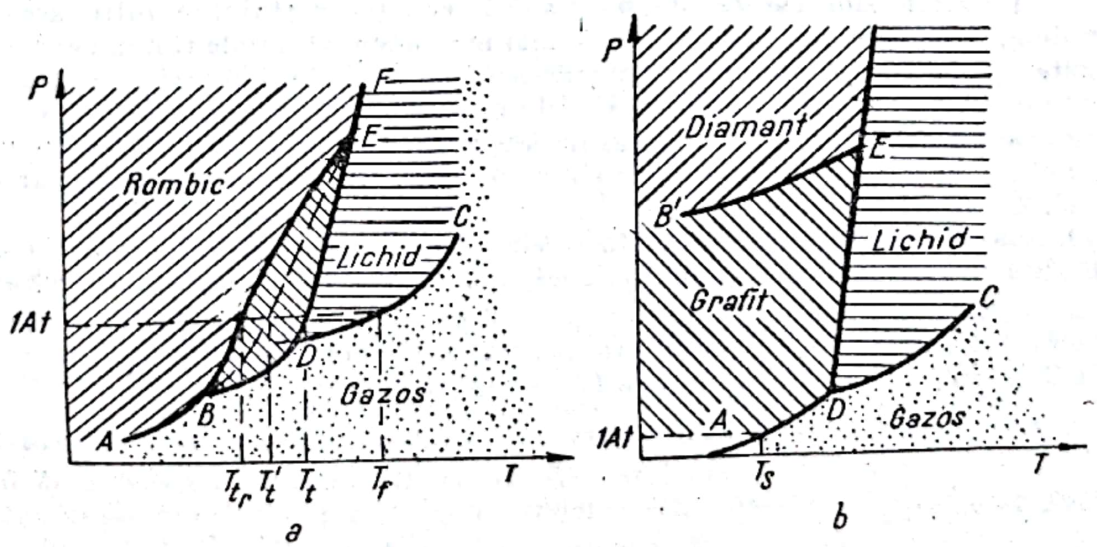


Fig. 6-6. a) Diagrama de fază a sulfului; b) Diagrama de fază a carbonului.

Se observă că în timp ce grafitul este stabil la presiuni mici, existența diamantului este posibilă numai la presiuni mari. De asemenea, dreapta $P=1$ atm se află sub punctul triplu, ca și în cazul dioxidului de carbon. Transformarea grafitului în diamant se poate realiza la presiuni de peste 200 000 atm, cînd și carbonul devine enantiotrop. La temperaturi joase viteza de transformare a diamantului în grafit este extrem de mică și diamantul persistă într-o stare metastabilă. Astăzi se obține cam 15% din producția mondială de diamante, pe cale artificială.

La presiuni de peste 50 000 atm și temperaturi ridicate, s-a putut obține diamant artificial din hidrocarburi alifatice, iar în 1977 s-a realizat creșterea unor cristale mici de diamant prin trecerea peste acestea a gazului metan la 900°C și $P<1$ atm. Reacția de cracare avînd $\Delta H>0$ și $\Delta S>0$ se poate produce la temperaturi ridicate. Datorită faptului că volumul crește în timpul reacției, presiunea scăzută avantajează deplasarea echilibrului.

6.2. Legea fazelor

Se știe din experiență că într-un sistem cu un singur component pot exista mai multe faze în echilibru, numai în anumite condiții. După o lege formulată de G i b b s în 1876, numărul maxim de faze ce pot exista în echilibrul mutual, este dat de relația:

$$l=c-f+2 \qquad (6-23)$$

în care f reprezintă numărul total de faze aflate în echilibru;
c — numărul de componenți chimici independenți;
l — numărul de grade de libertate, adică parametrii care pot fi aleși arbitrar, fără să se schimbe starea de echilibru a sistemului, iar cifra 2 se referă la parametrii temperatură și presiune.

Legea lui G i b b s poate fi dedusă, considerînd un sistem format din c componenți, repartizați în f faze. Un astfel de sistem va fi determinat cînd numărul variabilelor este egal cu numărul ecuațiilor stabilite între aceste variabile. Dacă numărul ecuațiilor este mai mic, unele variabile rămîn nedeterminate, ele reprezentînd tocmai gradele de libertate l ale sistemului. Numărul total de variabile se află adunînd la cele două variabile fundamentale (presiunea și temperatura), concentrațiile exprimate prin fracțiile molare ale cel puțin $(c-1)$ componenți pentru fiecare fază. Deci numărul de variabile va fi: $2+(c-1)f$.

Numărul ecuațiilor care leagă între ele variabilele se află din condiția de echilibru, conform căreia potențialul chimic al fiecărui component trebuie să fie același în toate fazele (6—3). Notînd cu μ_c^f potențialul chimic al componentului c în faza f, se poate scrie pentru componenții de la 1 la c, care se distribuie în toate fazele de la A la F următorul șir de ecuații:

$$\mu_1^A=\mu_1^B=\ldots=\mu_1^F$$
$$\mu_2^A=\mu_2^B=\ldots=\mu_2^F$$
$$\mu_c^A=\mu_c^B=\ldots=\mu_c^F$$

Se observă că pentru cei c componenți vor fi în total $c(f-1)$ ecuații. Pentru ca sistemul să fie univoc determinat, ar mai fi necesar un număr de ecuații, egal cu numărul de variabile care au rămas nedeterminate, adică l ecuații:

Scanned with OKEN Scanner

$$c(f-1)+l=f(c-1)+2 \text{ sau } l=c-f+2$$

Se observă că, în sistemele cu un singur component, pot exista cel mult 3 faze în echilibru.

Un exemplu pentru un sistem monocomponent îl reprezintă echilibrul între stările de agregare ale apei. În figura 6-2 este reprezentată diagrama de stare a apei. Dacă ne situăm în domeniul de existență al uneia din faze, sistemul are două grade de libertate, presiunea și temperatura, fiind divariant:

$$l=1-1+2=2 \qquad (6-24)$$

Dacă considerăm echilibrul între două faze, de exemplu între apă lichidă și vaporii săi (pe curba de vaporizare), sistemul are un singur grad de libertate, fiind monovariant, fie temperatura, fie presiunea, celălalt parametru se stabilește automat:

$$l=1-2+2=1 \qquad (6-25)$$

Dacă se modifică concomitent ambii parametri de stare, dispare una din faze. Astfel dacă se menține presiunea constantă și se mărește temperatura, dispare faza lichidă, iar dacă se coboară temperatura, dispare faza gazoasă.

Cînd se află în echilibru toate trei fazele, sistemul devine invariant:

$$l=1-3+2=0 \qquad (6-26)$$

Cele trei faze pot coexista numai în condițiile reprezentate de punctul triplu, ale cărui coordonate sînt la apă: $T=0{,}0098°C$ și $P=4{,}6$ mm col. Hg, respectiv după definiția cea mai recentă a temperaturii: $0°C=273{,}16°K$.

6.3. Echilibre în soluții

6.3.1. Căldura de dizolvare

În sens restrîns, prin soluție moleculară se înțelege de obicei un amestec omogen în stare lichidă. Mediul de dispersie lichid poartă numele de dizolvant sau solvent, iar faza dispersată, de solvat. În soluțiile moleculare particulele fazei disperse nu depășesc dimensiunile de 10^{-9} m.

Dealtfel, numai în cadrul limitat al soluțiilor diluate se pot stabili legi general valabile pentru toate soluțiile. Ca și la studiul gazelor, unde s-a introdus noțiunea de gaz ideal, și în cazul soluțiilor, se operează cu noțiunea de soluție ideală.

Într-o soluție ideală (diluată) datorită numărului mic de molecule dizolvate, acestea își formează nestingherite învelișul de solvatare, fără ca prin aceasta să se modifice sensibil concentrația solventului, prezent într-un mare exces. Interacțiunile dintre moleculele dizolvate sînt complet neglijabile, din cauza concentrației foarte mici.

Dacă se consideră înainte de amestecare entalpia sistemului (presupus pentru simplificare binar):

$$H_{inițial}=n_1H_1+n_2H_2 \qquad (6-26)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde s-au notat cu n_1 și H_1 numărul de moli și entalpia dizolvantului, iar prin n_2 și H_2 aceleași mărimi pentru substanța dizolvată; iar după amestecare:

$$H_{final}=n_1H'_1+n_2H'_2 \qquad (6-27)$$

unde H'_1 și H'_2 sînt entalpiile molare parțiale ale componenților (5—46), atunci căldura de amestecare sau dizolvare va fi:

$$\Delta H=H_{final}-H_{initial}=n_1(H'_1-H_1)+n_2(H'_2-H_2) \qquad (6-28)$$

Dacă se raportează la 1 mol de substanță dizolvată se obține căldura de dizolvare integrală ΔH_i:

$$\Delta H_i=\frac{\Delta H}{n_2}=\frac{n_1}{n_2}(H'_1-H_1)+(H'_2-H_2) \qquad (6-29)$$

Dacă $\Delta H<0$, entalpia scade în procesul amestecării, deci se degajă căldură și amestecul se încălzește. Deosebit de exoterme sînt procesele de amestecare cu apa ale acizilor anorganici. Căldura degajată la amestecarea apei cu H_2SO_4 concentrat este atît de mare, încît temperatura poate depăși punctul de fierbere al apei și are loc o împrăștiere de picături fierbinți, care este foarte periculoasă. De aici măsura de precauție pe care o iau chimiștii de a turna acidul sulfuric peste apă și nu invers, deoarece apa preia căldura și o împrăștie prin convecție, fiind mult mai puțin vîscoasă decît acidul sulfuric și, în plus, avînd o căldură specifică deosebit de mare, poate prelua mari cantități de căldură fără a-și ridica temperatura considerabil.

Dacă $\Delta H>0$, entalpia sistemului crește prin amestecare și deci absoarbe căldura din exterior, scăzîndu-și temperatura. Sînt cunoscute amestecurile răcitoare făcute din NH_4NO_3 sau NH_4Cl cu apă.

Dizolvarea sării de bucătărie în apă este practic atermă ($\Delta H=0$).

În cazul soluțiilor se mai disting efectele calorice care se produc la adăugarea unui mol de dizolvant, sau unui mol de substanță unei cantități atît de mari de soluție, încît să nu i se schimbe compoziția.

Derivînd ΔH în raport cu n_1, cînd n_2 este constant, se obține:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_1}\right)_{n_2}=H'_1-H_1=\Delta H_d \qquad (6-30)$$

ceea ce reprezintă căldura diferențială de diluare, care se absoarbe la trecerea unui mol de dizolvant din stare pură în soluție, cu menținerea neschimbată a compoziției.

Derivata lui ΔH în raport cu n_2, la n_1 constant:

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{n_1}=H'_2-H_2=\Delta H_s \qquad (6-31)$$

reprezintă căldura diferențială de dizolvare, care se absoarbe la trecerea unui mol de substanță din stare pură, într-o soluție de compoziție determinată și constantă. Aceste efecte calorice pentru aceeași pereche de dizolvant—dizolvat se modifică cu concentrația. Astfel cu diluția ($n_1\to\infty$, $n_2\to 0$)

$$\lim_{n_1\to\infty}(\Delta H_d)\to 0 \text{ și } \lim_{n_1\to\infty}(\Delta H_i)=\Delta H_s \qquad (6-32)$$

Scanned with OKEN Scanner

căldura de diluare tinde spre zero, iar căldura de dizolvare diferențială se confundă cu cea integrală (deoarece $H_1' - H_1 = 0$).

Determinarea căldurilor de dizolvare se face la diluții mari (1 mol solvat la circa 200 moli dizolvant) pentru ca diluarea să nu aibă un efect caloric însemnat ($\Delta H_d = 0$).

Amestecurile în care entalpiile molare parțiale ale componenților din amestec sînt egale cu cele ale componenților puri, adică $H_i' = H_i$, se realizează fără efect caloric (aterm). Aceste soluții se caracterizează și prin aditivitatea volumelor ($V_i' = V_i$) și se numesc soluții ideale. Formarea soluțiilor ideale are deci loc fără variații de volum și fără căldură de amestecare.

În general se consideră soluții diluate (ideale) acele soluții moleculare în care fracția molară a solvatului este sub uu procent molar: $X_2 \leq 0{,}01$.

6.3.2. Moduri de exprimare a compoziției soluțiilor

Parametrul care exprimă cantitativ compoziția unui sistem (soluție) se numește concentrație și are importanță la studiul sistemelor cu mai mulți componenți, deoarece funcțiile termodinamice de stare depind în aceste sisteme și de compoziție, alături de alți parametri fundamentali.

Concentrația soluțiilor se poate exprima în mai multe moduri:

A) Cînd cantitatea de solvat se exprimă în grame:

a) concentrație procentuală: grame de solvat în 100 g soluție (P);

b) grame de solvat în 1000 ml soluție;

c) grame de solvat în 100 g solvent;

d) fracție ponderală: grame de solvat raportat la totalul gramelor de soluție: $g_i/\Sigma g_i$;

B) Cînd catitatea de solvat se exprimă în moli:

a) concentrație molală: moli de solvat la 1000 g solvent (b);

b) concentrație molară: moli de solvat la 1000 ml soluție (c);

c) concentrație normală: echiv. gram solvat la 1000 ml soluție;

d) fracție molară: moli de solvat raportați la numărul total de moli: $x_i = n_i/\Sigma n_i$.

Molaritatea și normalitatea unei soluții variază însă cu temperatura, datorită faptului că volumul soluției variază și el cu temperatura Din această cauză, la determinări mai exacte trebuie utilizată molalitatea soluției.

Trecerea de la un mod de exprimare a concentrației la altul se poate face prin calcul, fără a cunoaște altceva decît masele molare ale componenților și densitățile soluțiilor.

Relația dintre concentrația procentuală (p) și cea molară (c), în cazul unei soluții cu doi componenți, se poate obține, dacă se ține cont că cele p grame de solvat reprezintă $n_2 = (p/M_2)$ moli; densitatea soluției fiind ρ, 100 g soluție ocupă un volum de $(100/\rho)$ ml. Introducînd aceste date în proporția:

$$\frac{\frac{100}{\rho}\ \text{ml}}{1\,000\ \text{ml}} = \frac{\frac{P}{M_2}\ \text{moli}}{c\ \text{moli}}$$

se obține: $c = \frac{10\,p\,\rho}{M_2}$ (6—33) sau $p = \frac{cM_2}{10\rho}$ (6—34)

Relația dintre fracția molară (x_i) și concentrația procentuală (p) se obține calculînd întîi numărul de moli de solvent și de solvat:

$$n_1=\frac{100-p}{M_1} \quad (6-35) \quad \text{și} \quad n_2=\frac{P}{M_2} \quad (6-36)$$

de unde rezultă imediat:

$$x_1=\frac{M_2(100-p)}{M_1p+M_2(100-p)} \quad \text{și} \quad x_2=\frac{M_1p}{M_1p+M_2(100-p)} \quad \text{iar} \quad p=\frac{100x_2M_2}{M_1-x_2(M_1-M_2)} \quad (6-37)$$

Relația dintre fracția molară x_2 și concentrația molară c se obține ținînd cont că:

$$n_2=c \quad \text{și} \quad n_1=\frac{1000\rho-cM_2}{M_1} \quad (6-38)$$

de unde:

$$x_2=\frac{cM_1}{1000\rho+c(M_1-M_2)} \quad (6-39) \quad \text{iar} \quad c=\frac{1000x_2\rho}{M_1-x_2(M_1-M_2)} \quad (6-40)$$

La soluții foarte diluate x_2 este foarte mic și la numitor se poate neglija în expresia (6—40) termenul doi:

$$c=\frac{1000\rho x_2}{M_1}=\frac{x_2}{M_1/1000\rho}\simeq\frac{x_2}{V_1} \quad (6-41)$$

V_1 fiind volumul molar al solventului (în litri).

Relația dintre concentrația molară c și cea molală b se poate obține calculînd volumul în care se află b moli de substanță (raportul masei către densitate). Masa la rîndul ei este dată de suma cantității de solvent (1000 g) și solvat ($b\cdot M_2$g). Din proporția:

$$\frac{\frac{1000\text{ g}+bM_2\text{g}}{\rho}\text{ ml}}{1000\text{ ml}}=\frac{b\text{ moli}}{c\text{ moli}} \quad \text{se scoate} \quad c=\frac{1000\rho b}{1000+bM_2} \quad (6-42)$$

$$\text{și} \quad b=\frac{1000c}{1000\rho-cM_2} \quad (6-43)$$

Legătura dintre fracția molară x_i și concentrația molală b se obține calculîndu-se numărul de moli de solvent și solvat în funcție de b:

$$n_1=1000/M_1 \quad \text{și} \quad n_2=b$$

$$x_1=\frac{1000}{1000+bM_1} \quad (6-44) \quad \text{și} \quad b=\frac{1000(1-x_1)}{x_1M_1} \quad (6-45)$$

$$x_2=\frac{M_1b}{1000+bM_1} \quad (6-46) \quad \text{și} \quad b=\frac{1000x_2}{M_1(1-x_2)} \quad (6-47)$$

La concentrații mici $bM_1\ll1000$ poate fi neglijat și deci:

$$x_2=\frac{bM_2}{1000} \quad (6-48) \qquad \text{respectiv} \quad x_2\ll1 \quad \text{și} \quad b=\frac{1000x_2}{M_1} \quad (6-49)$$

Scanned with OKEN Scanner

6.3.3. Echilibre în soluții diluate

Toate cazurile de echilibre în soluții diluate pot fi cuprinse în următoarea schemă:

— Echilibre între soluție și substanța dizolvată pură
  - Substanța în fază condensată (echilibrul de dizolvare);
  - Substanța în stare gazoasă (legea lui Henry);

— Echilibre între soluție și dizolvantul pur
  - Dizolvantul pur în stare de vapori (legea lui Raoult și ebulioscopia);
  - Dizolvantul pur în stare solidă (scăderea punctului de congelare);
  - Dizolvantul pur în stare lichidă (presiunea osmotică);

— Echilibre între 2 soluții — Legea de repartiție.

Legea fazelor permite să se tragă unele concluzii generale privitoare la aceste echilibre. Față de sistemele monocomponente, soluțiile diluate au două grade de libertate, dacă se studiază echilibrul între 2 faze, deoarece la $c=2$, $f=2$ și $l=2$. Se obișnuiește însă ca una din variabile să se mențină constantă, fie presiunea, fie temperatura. Astfel că legea fazelor devine:

$$l=2-2+1=1 \qquad (6-50)$$

Sistemul va fi monovariant, adică modificînd concentrația se schimbă fie presiunea (la $T=$constant), fie temperatura de echilibru (la $p=$constant). Aflarea dependenței dintre concentrație și presiune, respectiv a temperaturii de echilibru, este sarcina principală a cercetării echilibrelor în soluții diluate.

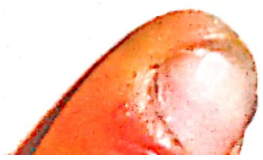
Dacă se menține concentrația constantă, atunci modificarea temperaturii aduce după sine automat modificarea presiunii de echilibru, adică a presiunii de vapori, exact ca în cazul lichidelor pure, după legea lui Clausius-Clapeyron.

6.3.3.1. *Echilibrul de dizolvare*

Se știe că la dizolvarea unei substanțe într-un solvent, concentrația soluției nu poate crește nelimitat. Adaosul de substanță, peste o anumită limită, nu mai trece în soluție, ci se depune sub formă de corp de fund. Concentrația maximă care se atinge într-un sistem la echilibru se numește solubilitate. Ea se exprimă în aceleași unități, în care se exprimă și concentrația.

Solubilitatea depinde de natura componenților soluției și de temperatură. În timp ce dizolvarea $CuSO_4$ anhidru sau a $K_2Cr_2O_7$ este defavorizată de creșterea temperaturii, solubilitatea $Na_2SO_4 \cdot 10\,H_2O$ sau a $AlK(SO_4)_2 \cdot 12\,H_2O$ crește puternic cu temperatura, iar NaCl are o solubilitate independentă de temperatură.

Principiul lui Le Châtelier indică o creștere a solubilității cu temperatura în cazul substanțelor care se dizolvă endoterm, deci cu căldura de dizolvare pozitivă și o scădere a solubilității cu temperatura în cazul substanțelor cu căldura de dizolvare negativă (6.1).



Scanned with OKEN Scanner

Aceste prevederi confirmate calitativ de experienţă pot fi deduse cantitativ, pornind de la condiţia de echilibru dată de egalitatea potenţialelor chimice ale substanţei pure şi în soluţie (6—3):

$$\mu_{2p}=\mu_{2s} \text{ sau } \mu^0_{2p}=\mu^0_{2s}+RT\ln a_2 \qquad (6-51)$$

deoarece conform relaţiei (5—199) potenţialul substanţei pure este $\mu_{2p}=\mu^0_{2p}$, în timp ce în soluţie potenţialul μ_{2s} depinde de activitatea de echilibru a substanţei dizolvate (a_2) adică de solubilitatea ei, μ^0_{2s} diferă de μ^0_{2p} (al substanţei pure) şi se referă la o stare ipotetică lichidă, cînd $a_2=1$. Din relaţia (6—51) se vede că la o temperatură dată solubilitatea a_2 depinde doar de natura partenerilor.

Pentru a urmări influenţa temperaturii asupra solubilităţii a_2, se apelează la ecuaţia Gibbs-Helmholtz (5—184) în care se înlocuieşte $\Delta\mu^0$ din condiţia de echilibru (6—51). Considerînd procesul în sensul trecerii substanţei pură→ →soluţie, se obţine:

$$A^0=\Delta\mu^0=\mu^0_{2s}-\mu^0_{2p}=-RT\ln a_2 \qquad (6-52)$$

şi

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu^0}{T}\right)=-\frac{\Delta H}{T^2} \text{ respectiv } \mathrm{d}\,\frac{\ln a_2}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (6-53)$$

unde ΔH este entalpia de dizolvare, care însoţeşte procesul considerat. Se vede că pentru $\Delta H<0$ derivata este negativă, adică solubilitatea substanţelor care se dizolvă exoterm scade cu creşterea temperaturii. Dacă $\Delta H=0$, dizolvarea fiind atermă, nu este influenţată de temperatură.

În figura 6-7 este dată alura curbelor de solubilitate în cele trei cazuri posibile. La substanţele care prin dizolvare nu interacţionează cu moleculele solventului, se poate considera:

$$\mu_{2s}=G_{2l} \text{ (entalpia liberă în stare lichidă)}$$

În acest caz căldura de dizolvare ΔH devine egală cu căldura latentă de topire ΔH_t a substanţei respective. O astfel de comportare o prezintă naftalina care, în diferiţi solvenţi (benzen, alcool, anilină etc.), are o căldură de dizolvare simţitor egală cu căldura latentă de topire (36,6 cal/g).

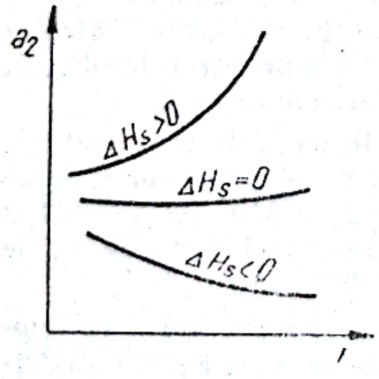


Fig. 6-7. Mersul curbelor de solubilitate cu temperatura.

Integrarea ecuaţiei (6—53) pentru un interval nu prea mare de temperatură permite calculul căldurii de dizolvare, din măsurători de solubilitate, efectuate la diferite temperaturi.

În timp ce cristalohidraţii prezintă în general $\Delta H>0$, dizolvîndu-se în apă endoterm, formele anhidre corespunzătoare au, de obicei, călduri de dizolvare negative ($\Delta H<0$) şi se dizolvă exoterm. Ca urmare şi curbele lor de solubilitate vor avea pante diferite. Punctul de intersecţie al curbelor corespunde punctului de transformare al sării hidratate în sare anhidră. Un exemplu este redat schematic în figura 6-8 pentru Na_2SO_4.

Scanned with OKEN Scanner

Explicația variației solubilității substanțelor cu temperatura rezidă în faptul că la dizolvarea cristalelor se produc două procese energetic contrare și anume un proces endoterm de destrămare a rețelei cristaline și unul exoterm de solvatare a particulelor (ioni sau molecule) trecute în soluție. Efectul termic determinat experimental (căldura de dizolvare) reprezintă suma algebrică a celor două efecte contrarii. La sărurile anhidre, predomină de obicei efectul exoterm de solvatare, iar la cristalohidrați, cel endoterm de destrămare a rețelei cristaline.

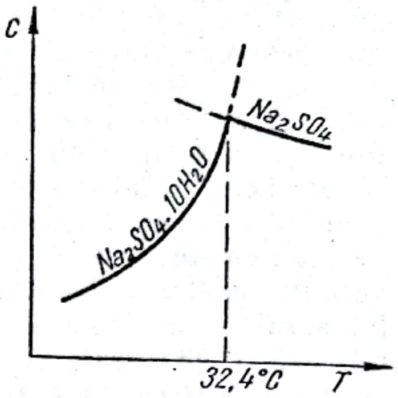


Fig. 6-8. Curba de solubilitate a sulfatului de sodiu.

6.3.3.2. *Legea lui Henry*

În cazul substanțelor gazoase care se dizolvă într-un solvent, se observă o creștere proporțională a concentrației gazului în soluție cu presiunea sa parțială deasupra soluției.

Această lege empirică, descoperită de Henry, se exprimă prin relația:

$$C_2 = KP_2 \qquad (6-54)$$

Legea fazelor indică în acest caz, că la temperatură constantă varianța este 1, adică o variație a presiunii duce la o modificare a concentrației (și invers). Principiul lui Le Châtelier redă calitativ sensul în care se deplasează echilibrul: la creșterea presiunii în sistem va avea loc unicul proces care, la T=const., poate conduce la scăderea presiunii și anume trecerea unei cantități de gaz în soluție. Concentrația va crește deci odată cu ridicarea presiunii.

Solubilitatea depinde, în afară de parametrii termodinamici, foarte mult de natura chimică a gazului. Dacă nu se exprimă concentrația în mod uzual (mol/l), ci în volume gaz dizolvat la un volum de solvent, atunci coeficientul de absorbție astfel definit (după Bunzen) nu mai depinde de presiune. În tabelul 6—1 se dau coeficienții de absorbție pentru unele gaze în apă, la două temperaturi diferite.

TABELUL 6–1

Coeficienți de absorbție Bunzen ai unor gaze în apă

Gaz	0°C	100°C
H_2	0,215	0,016
O_2	0,0489	0,017
NO_2	0,0235	0,010
CO_2	1,713	0,359
SO_2	79,8	18,8
NH_3	1303,0	195,0
He	0,0094	—

Legea lui Henry (6—54) poate fi regăsită pe cale termodinamică, punînd condiția de echilibru termodinamică (6—3): $\mu_{2g} = \mu_{2s}$, respectiv:

$$\mu^0_{2g} + RT \ln P_2 = \mu^0_{2s} + RT \ln X_2 \qquad (6-55)$$

Rearanjînd termenii în ecuația (6—55) se obține:

$$\ln \frac{X_2}{P_2} = \frac{\mu^0_{2s} - \mu^0_{2g}}{RT} = \ln K \qquad (6-56)$$

deoarece, la temperatură constantă,

membrul II este constant la concentrații mici, X_2 este proporțional cu C_2, astfel că ecuația (6—56) conduce la legea lui Henry (6—54).

Deoarece procesul de dizolvare a unui gaz într-un lichid este totdeauna exoterm, solubilitatea gazelor va scădea totdeauna cu creșterea temperaturii (după cum se vede din tabelul 6—1).

Mările reci sînt mai bogate în oxigen decît cele calde, de aceea oferă sălaș unei mari varietăți de plante și animale. S-au descoperit aici mai multe specii de pești cu sînge alb, transportul oxigenului fiind preluat de plasmă (datorită abundenței lui). Solubilitatea oxigenului în apă fiind mai mare decît a azotului, aerul dizolvat în apă are o proporție mărită de O_2 (față de cel atmosferic): 63,3% N și 34,9% O_2. Acest fapt este favorabil vieții acvatice.

Scafandrii care lucrează sub apă respiră aerul la presiunea corespunzătoare adîncimii, la fel muncitorii din chesoane (la construcțiile de poduri). Azotul se dizolvă în sînge proporțional cu presiunea (conform legii 6—54), iar la ridicarea la suprafață, există pericolul degajării azotului sub formă de bule, care pot provoca închiderea unor vase sanguine ducînd la paralizie sau moarte prin „embolie gazoasă". Pentru evitarea acestui fenomen, ridicarea scafandrilor la suprafață se face încet, pe etape, permițînd astfel eliminarea azotului prin respirație. O altă cale de evitare a emboliei gazoase este înlocuirea azotului din aerul folosit pentru respirație, cu gaze mai puțin solubile în apă, cum este heliul. Respirînd anumite „coctail-uri de gaze," judicios alese, unii scafandrii pot coborî la 200 m adîncime, unde presiunea gazului respirat atinge circa 20 atm.

6.3.3.3. *Legea lui Raoult – scăderea tensiunii de vapori*

Experiența arată că tensiunea de vapori a soluțiilor este mai mică decît cea a solventului pur (dacă substanța dizolvată are o tensiune de vapori neglijabilă).

Raoult a cercetat experimental variația tensiunii de vapori a soluției cu concentrația, stabilind că scăderea relativă a tensiunii de vapori este egală cu fracția molară a substanței dizolvate:

$$\frac{\Delta P}{P_0} = X_2 \qquad (6-57)$$

unde $\Delta P = P_0 - P$ este scăderea tensiunii de vapori, adică diferența dintre tensiunea de vapori P_0 a dizolvantului pur și P a soluției.

Teoretic, dependența tensiunii de vapori de concentrația soluției (la temperatură constantă) este prevăzută de legea fazelor. Sistemul fiind monovariant, nu se pot modifica atît concentrația cît și presiunea în mod independent, fără a provoca dispariția unei faze.

Cantitativ se regăsește legea lui Raoult, din condiția de echilibru termodinamic (6—3) de egalitate a potențialului chimic al solventului în fază de vapori și în soluție:

$$\mu_{1g} = \mu_{1s} \text{ sau } \mu^\circ_{1g} + RT \ln P = \mu^\circ_{1s} + RP \ln X_1 \qquad (6-58)$$

respectiv

$$\ln \frac{P}{X_1} = \frac{\mu^\circ_{1s} - \mu^\circ_{1g}}{RT} = \ln \text{const.} \qquad (6-59)$$

Scanned with OKEN Scanner

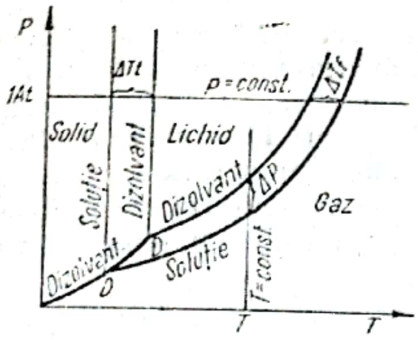


Fig. 6-9. Diagrama de fază a soluției și a dizolvantului pur.

Se observă din relația (6—52) că raportul P/X_1 este constant, pentru orice valoare a fracției molare, deci și pentru cazul limită cînd $X_1=1$ și $P=P_0$:

$$\frac{P}{X_1}=P_0 \text{ sau } X_1=\frac{P}{P_0} \qquad (6-60)$$

Cum $X_1=1-X_2$, relația (6—60) se mai poate scrie:

$$\frac{P}{P_0}=1-X_2 \text{ sau } \frac{P}{P_0}-1=-X_2 \qquad (6-61)$$

Relația (6—60) este identică cu relația (6—57), fiind o altă formă de exprimare matematică a legii lui R a o u l t.

Relația (6—60) arată că tensiunea de vapori a soluției este proporțională cu fracția molară a solventului, factorul de proporționalitate fiind tensiunea de vapori a solventului pur. Cum fracția molară a solventului este totdeauna subunitară, rezultă că tensiunea de vapori a soluției este mai scoborîtă decît a solventului pur. În figura 6-9 se observă că curba tensiunii de vapori a soluției se situează sub curba de vaporizare a solventului pur. Ecuația curbei de vaporizare pentru o soluție se obține înlocuind în ecuația lui Clausius-Clapeyron (6—10) presiunea de vapori a solventului cu cea a soluției din legea (6—60).

Trebuie subliniat că în legea (6—60) nu figurează nici o mărime care ar depinde de natura substanței dizolvate, ci numai de concentrația soluției. Din figura (6-9) se vede că punctul de fierbere al soluției este mai ridicat decît al solventului pur (ΔT_f) iar punctul de topire al soluției este mai scoborît decît al solventului pur (ΔT_t).

Cu ajutorul legii lui R a o u l t se poate explica fenomenul de distilare izotermă, care se observă cînd se introduc două vase cu soluții de concentrații diferite într-un spațiu închis (clopot de sticlă). După un timp se constată că dizolvantul se evaporă din soluția mai diluată, condensîndu-se în soluția mai concentrată, care are o tensiune de vapori mai scăzută. Fenomenul are loc pînă la egalarea concentrațiilor celor două soluții.

6.3.3.4. *Ridicarea punctului de fierbere — ebulioscopia*

Echilibrul dintre soluție și vaporii dizolvantului poate fi studiat și la presiune constantă. Menținîndu-se sistemul la presiunea atmosferică, se observă o creștere a punctului de fierbere al soluției T_f față de punctul de fierbere al solventului pur T_{f0}. Ridicarea punctului de fierbere ΔT_f a fost evidențiată printr-o serie de cercetări din secolul trecut:

$$\Delta T_f=T_f-T_{f0}=E_f\cdot b \qquad (6-62)$$

ca fiind proporțională cu concentrația molală b a substanței dizolvate. E_f este o constantă de proporționalitate, iar ridicarea punctului de fierbere se numește denivelare ebulioscopică.

Scanned with OKEN Scanner

Legea fazelor prevede o variație a temperaturii de echilibru cu concentrația la presiune constantă, sistemul fiind monovariant. Sensul deplasării punctului de fierbere îl indică principiul lui Le Châtelier. Creșterea concentrației soluției are ca urmare o scădere a tensiunii de vapori. Pentru a se readuce presiunea la valoarea inițială, este nevoie să se ridice temperatura.

Ridicarea punctului de fierbere se poate calcula cu ajutorul ecuației lui Gibbs-Helmholtz, care indică deplasarea afinității cu temperatura (5—184)

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta\mu^0}{T}\right)=-\frac{\Delta H_v}{T^2} \qquad (6-63)$$

ΔH_v fiind căldura latentă de vaporizare. $\Delta\mu^0$ se află din condiția de echilibru termodinamic: egalitatea potențialului chimic al solventului în fază de vapori și în soluție (6—58). În procesul de vaporizare solventul trece din starea inițială de soluție în cea finală de vapori, astfel că:

$$\Delta\mu^v=\mu^0_{1g}-\mu^0_{1s}=RT\ln\frac{X_1}{P} \qquad (6-64)$$

Împărțind cu T și derivînd în raport cu T, se obține:

$$\frac{\mathrm{d}\ln X_1}{\mathrm{d}T}=-\frac{\Delta H_v}{RT^2} \qquad (6-65)$$

deoarece presiunea de fierbere P este constantă (o atmosferă).

Relația (6—65) este asemănătoare cu ecuația lui Clausius-Clapeyron (6—10). Cînd fracția molară a solventului variază de la 1 la X_1, temperatura de fierbere se modifică de la T_{f0} la T_f. Integrînd ecuația (6—65) între aceste limite și menținînd pe ΔH_v constant, se obține:

$$\ln X_1=\frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{1}{T_f}-\frac{1}{T_{f0}}\right] \text{ sau } \ln(1-X_2)=\frac{\Delta H_v}{R}\left[\frac{T_{f0}-T_f}{T_fT_{f0}}\right] \qquad (6-66)$$

În soluții diluate X_2 fiind mic, dezvoltarea în serie a logaritmului se poate opri la primul termen:

$$\ln(1-X_2)=-X_2 \qquad (6-67)$$

De asemenea temperaturile de fierbere ale soluției și solventului fiind apropiate, produsul T_fT_{f0} se poate înlocui cu T^2_{f0}. Deci ecuația (6—66) devine:

$$X_2=\frac{\Delta H_v}{R}\frac{\Delta T_f}{T^2_{f0}} \text{ și } \Delta T_f=\frac{RT^2_{f0}}{\Delta H_v}X_2 \qquad (6-68)$$

La concentrații mici, X_2 se poate înlocui din relația (6—48) obținîndu-se pentru denivelarea ebulioscopică expresia:

$$\Delta T_f=\frac{RT^2_{f0}M_1}{\Delta H_v 1000}\,b=E_fb \qquad (6-69)$$

Fracția conține numai mărimi dependente de natura solventului, deci pentru un solvent dat, ea este constantă, reprezentînd creșterea molală a punctului de fierbere sau constanta ebulioscopică E_f. Se regăsește astfel formula empirică (6—62), în care constanta ebulioscopică se poate calcula

Scanned with OKEN Scanner

pentru fiecare solvent din temperatura de fierbere, masa moleculară și căldura latentă de vaporizare. Astfel se obține pentru constanta ebulioscopică a apei, știind că:

$$T_f = 100°C; \quad \Delta H_v = 9730 \text{ cal/mol} \text{ și } M_1 = 18$$

valoarea:

$$E_f = \frac{1{,}987 \times 373^2 \times 18}{9730 \cdot 1000} = 0{,}513$$

Experimental se găsește că o soluție apoasă de concentrație molală are punctul de fierbere cu 0,515°C mai ridicat decît apa pură.

În tabelul 6—2 sînt date constantele ebulioscopice ale unor solvenți. În figura 6-9 s-a arătat că ridicarea punctului de fierbere este o consecință a scăderii tensiunii de vapori a soluției, față de solventul pur.

TABELUL 6–2

Constante ebulioscopice E_f ale unor solvenți uzuali

Dizolvant	M_1	T_f°C	ΔH_v cal/mol	E_f
Apă	18	100,0	9729	0,513
Metanol	32	64,7	8430	0,83
Etanol	46,1	78,4	9560	1,20
Acetonă	58,1	56,2	7058	1,72
Benzen	78,1	80,1	7350	2,63
Cloroform	119,4	61,2	7080	3,85
Dioxan	88,1	100,75	7590	3,13

Dacă substanța dizolvată este disociată ionic, trebuie să se țină cont de aceasta în calculul denivelării ebulioscopice.

Astfel dacă în 0,5 kg apă se adaugă 50 g sare de bucătărie, concentrația molală a soluției va fi:

$$b = \frac{1000\ m_2}{M_2 m_1} = \frac{1000 \cdot 50}{58{,}5 \cdot 500}$$

Dar NaCl se află în apă sub formă de ioni, deci numărul total de particule (ioni) va fi de 2 ori mai mare decît cel calculat de molecule. Denivelarea ebulioscopică va fi deci:

$$\Delta T_f = 0{,}515 \cdot 2 \cdot \frac{1000 \cdot 50}{58{,}5 \cdot 500} = 1{,}76°C$$

Soluția respectivă va fierbe la aproape 102°C.

Soluțiile mai concentrate au puncte de fierbere simțitor mai ridicate decît apa pură. Astfel, la concentrarea soluțiilor de NaOH, se ajunge la temperaturi de fierbere peste 200°C.

În figura 6-10 este redat un ebuliometru Menzies-Wright cu termometru diferențial (T_d). Soluția S încălzită la fierbere este împinsă de bulele de vapori prin tubul C, pe rezervorul inferior al termometrului dife-

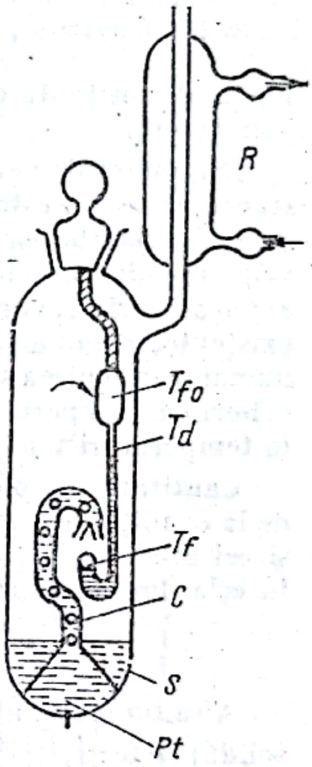


Fig. 6-10. Ebuliometru Menzies–Wright cu termometru diferențial T_d :
S – soluție care se încălzește la fierbere, C – tub de conducere a bulelor de vapori, T_f – rezervorul inferior al termometrului diferențial, T_{f_0} – rezervorul superior al termometrului diferențial, R – refrigerent.

renţial T_f (care măsoară temperatura de fierbere a soluţiei), în timp ce pe rezervorul T_{f0} se condensează vaporii solventului pur (el măsoară deci temperatura de fierbere a solventului pur). Refrigerentul R asigură condensarea vaporilor de solvent şi reîntoarcerea lor în soluţie. Firul de Pt trecut prin fundul vasului asigură o fierbere liniştită a lichidului.

6.3.3.5. *Coborîrea punctului de solidificare – crioscopia*

În timp ce punctul de fierbere al soluţiilor este mai ridicat decît al solventului pur, punctul de solidificare este mai coborît (figura 6-9). Cercetări experimentale din secolul trecut au arătat că scăderea punctului de solidificare (denivelarea crioscopică) este şi ea proporţională cu concentraţia molală a soluţiei:

$$\Delta T_f = T_{f0} - T_f = K_f \cdot b \qquad (6-70)$$

K_f fiind constanta crioscopică sau scăderea molală a punctului de solidificare sau topire.

Din punct de vedere termodinamic, legea fazelor arată că la presiune constantă, sistemul este monovariant şi deci modificarea concentraţiei trebuie să ducă la schimbarea temperaturii de echilibru. Principiul lui Le Châtelier prevede o scădere a temperaturii de solidificare cu creşterea concentraţiei soluţiei, explicată prin favorizarea proceselor care conduc la diluarea soluţiei. În cazul existenţei a două faze — soluţie şi solvent solid — diluarea se poate realiza numai prin topirea solventului. Pentru a-l menţine în stare solidă, este necesară coborîrea temperaturii. Echilibrul de topire-solidificare se va realiza deci la temperaturi mai joase decît în cazul solventului pur (figura 6-9).

Cantitativ se poate deduce relaţia dintre ΔT_f şi concentraţia b, pornind de la condiţia de echilibru dintre solventul solid pur (cu potenţialul chimic μ_{1p}) şi cel din soluţie (cu μ_{1s}). La echilibru, potenţialele chimice ale solventului în cele două faze trebuie să fie identice (6—3):

$$\mu_{1s} = \mu_{1p} \text{ sau } \mu^\circ_{1s} + RT \ln X_1 = \mu^\circ_{1p} \qquad (6-71)$$

Afinitatea echilibrului de trecere a solventului dintr-o stare în alta (lichidă—solidă) este:

$$\Delta\mu^\circ = \mu^\circ_{1s} - \mu^\circ_{1p} = -RT \ln X_1 \qquad (6-72)$$

Introducînd în ecuaţia lui Gibbs-Helmholtz (5—184) pe $\Delta\mu^\circ$ se obţine:

$$\frac{d \ln X_1}{dT} = \frac{\Delta H_f}{RT^2} \qquad (6-73)$$

unde ΔH_f este căldura latentă de topire. Separînd variabilele şi integrînd între limitele $X_1 = 1$ şi $X_1 = X_2$, respectiv T_{f0} şi T_f se obţine:

$$\ln X_1 = \ln (1 - X_2) = -\frac{\Delta H_f}{R}\left[\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_{f0}}\right] = -\frac{\Delta H_f}{R} \cdot \frac{T_{f0} - T_f}{T_{f0} \cdot T_f} \qquad (6-74)$$

Scanned with OKEN Scanner

Prin dezvoltarea logaritmului în serie, deoarece $X_2 \ll 1$, se poate opri la primul termen. Dacă la numitor se înlocuieşte produsul $T_t \cdot T_{t_0}$ iar la numărător se notează cu $\Delta T_t = T_{t_0} - T_t$, se obţine denivelarea crioscopică:

$$X_2 = \frac{\Delta H_t}{R} \frac{\Delta T_t}{T_{t_0}^2} \text{ sau } \Delta T_t = \frac{RT_{t_0}^2}{\Delta H_t} X_2 \qquad (6-75)$$

La concentraţii mici X_2 se poate înlocui din relaţia (6—48):

$$\Delta T_t = \frac{RT_{t_0}^2}{\Delta H_t} \frac{M_1}{1000} b = K_t \cdot b \qquad (6-76)$$

Astfel se obţine relaţia dintre denivelarea crioscopică şi concentraţia molală a soluţiei. Fracţia care depinde numai de natura solventului se notează cu K_t, regăsindu-se astfel formula empirică (6—50). În general valoarea lui K_t este mai mare decît a lui E_t (pentru acelaşi solvent), deoarece căldura latentă de vaporizare este cu mult mai mare decît cea de topire, compensînd astfel diferenţa dintre temperaturile de fierbere şi topire.

Astfel constanta crioscopică a apei, cunoscînd că:

$$T_t = 0°C, \quad \Delta H_t = 1437 \text{ cal/mol şi } M_1 = 18$$

va fi:

$$E_t = \frac{1{,}987 \cdot 273^2 \cdot 18}{1000 \cdot 1437} = 1{,}86°C$$

De aceea o soluţie molală apoasă îngheaţă aproape de —2°C.

În tabelul 6-3 se dau constantele crioscopice ale unor solvenţi, iar în figura 6-11 este redat un crioscop Beckmann.

TABELUL 6–3

Constante crioscopice K_t ale unor solvenţi uzuali

Dizolvant	M_1	T_t °C	ΔH_t cal/mol	K_t °C
Apă	18	0,00	1437	1,86
Dioxan	88,1	11,3	3010	4,7
Benzen	78,1	5,53	2351	5,13
Ciclohexanol	100,16	23,9	427	38,28
Camfor	152,23	197,0	1630	40,0

Eprubeta cu o anumită cantitate de dizolvant, prevăzută cu un termometru şi un agitator, se scoate din manşonul izolator şi se introduce în amestecul răcitor, pentru ca temperatura să scadă sub cea de topire cu 1—2°C. Astfel lichidul se suprarăceşte fără a se solidifica. Se reintroduce eprubeta în manşon şi se provoacă cristalizarea prin agitare. La congelarea bruscă a dizolvantului se observă ridicarea temperaturii pînă la punctul de

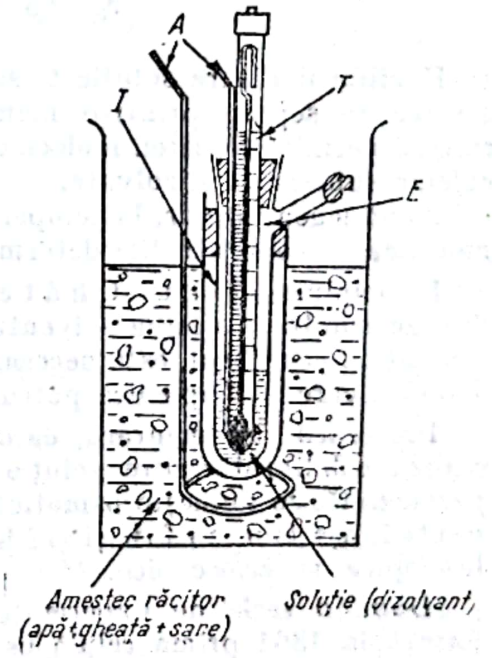


Fig. 6-11. Crioscop Beckmann: A — agitatoare, T — termometrul Beckmann, E — eprubetă cu tub lateral pentru introducerea substanţei, I — manşon izolator.

Scanned with OKEN Scanner

congelare (T_{t0}). Se scoate apoi eprubeta din manşon, se dezgheaţă prin încălzire cu mîna şi se introduce prin tubul lateral o anumită cantitate (cîntărită exact) de solvat. După dizolvare şi omogenizare, se repetă operaţia de îngheţare, cînd se obţine temperatura de congelare a soluţiei (T_t). Diferenţa între acestea este tocmai ΔT_t. De menţionat este faptul că, cu ajutorul termometrului Beckmann (cu două rezervoare de mercur), nu se pot măsura temperaturi în valoare absolută, dar acest lucru nici nu este necesar, scopul determinării fiind aflarea unei diferenţe de temperatură cu precizie de $\pm 0{,}01°C$.

Scăderea punctului de congelare este o mărime caracteristică pentru multe lichide din organism, fiind determinată de concentraţia totală a acestora, de aceea crioscopia este utilizată des în laboratoarele biologice.

Temperatura de congelare a sevei din plante fiind mai coborîtă decît a apei pure, se utilizează uneori stropirea cu apă a pomilor înfloriţi, împotriva îngheţului. Picăturile de apă îngheaţă pe frunze şi flori menţinînd temperatura de 0°C, ceva deasupra temperaturii de îngheţ a sevei.

Apa mărilor avînd un conţinut de săruri minerale mai mare decît a rîurilor, îngheaţă la temperaturi mai joase. Dacă se consideră conţinutul de 3,5% NaCl, denivelarea crioscopică va fi:

$$\Delta T_t = 2\, K_t \cdot b = 2 \cdot 1{,}86 \frac{35}{58{,}5} = 2{,}22$$

Apa de mare îngheaţă cu circa 2°C mai jos decît apa rîurilor.

6.3.3.6. *Presiunea osmotică*

Echilibrul dintre soluţie şi solventul lichid poate fi cercetat numai dacă acestea se separă printr-o membrană semipermeabilă, adică o membrană care să permită trecerea moleculelor solventului şi să împiedice trecerea moleculelor substanţei dizolvate.

După legea fazelor, la temperatură constantă, sistemul fiind monovariant, modificarea concentraţiei determină o schimbare corespunzătoare a presiunii.

Principiul lui Le Châtelier prevede, drept proces ce tinde să dilueze soluţia, trecerea solventului prin membrana semipermeabilă. Pentru a menţine echilibrul, este necesar să se aplice o presiune suplimentară asupra soluţiei, care să împiedice pătrunderea solventului.

Presiunea suplimentară, care trebuie exercitată asupra soluţiei pentru a realiza echilibrul dintre soluţie şi solvent, separaţi prin membrana semipermeabilă, se numeşte osmotică. Ea este o măsură a tendinţei de diluare a soluţiei, aşa cum au fost şi scăderea tensiunii de vapori sau denivelările ebulioscopice şi crioscopice.

După o serie de experienţe efectuate de Traube, Pfeffer realizează în 1864 prima celulă osmotică, prevăzută cu o membrană semipermeabilă rezistentă. O celulă de tip Pfeffer (figura 6-12) se realizează prin precipitarea ferocianurii de cupru în porii unui vas cilindric de porţelan poros:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 2\, CuSO_4 = [Fe(CN)_6]\, Cu_2 + 2\, K_2SO_4$$

Scanned with OKEN Scanner

Vasul se astupă cu un dop în care este fixat un manometru. Peretele poros de porțelan conferă rezistență mecanică membranei. În celulă se pune o soluție (de zahăr) și apoi se pune osmometrul într-un vas cu apă distilată. Solventul (apa) trece prin peretele semipermeabil și soluția se ridică în tubul manometric, pînă la stabilirea echilibrului, adică diluarea soluției se produce pînă cînd presiunea hidrostatică a soluției urcată în tub egalează presiunea de pătrundere a solventului prin perete. Această presiune de echilibru este presiunea osmotică a soluției π și se măsoară prin diferența presiunii hidrostatice a soluției p_s și a solventului pur p_0:

$$\pi = p_s - p_0 \qquad (6-77)$$

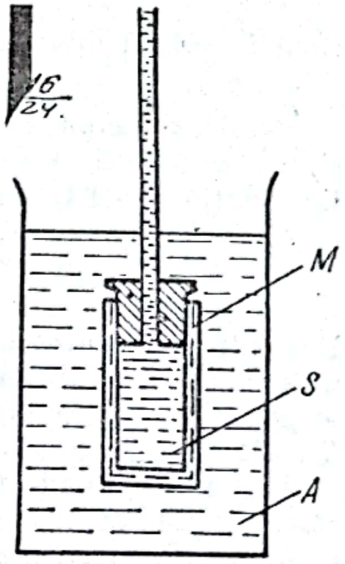


Fig. 6-12. Osmometru simplu: A – apă, S – soluție, M – membrană semipermeabilă.

Cercetarea presiunii osmotice a dus la stabilirea unei legi asemănătoare cu legea gazelor perfecte:

$$\pi = cRT \qquad (6-78)$$

c fiind concentrația molară a soluției. Van't Hoff a interpretat, pe baza acestei legi, soluțiile diluate ca fiind amestecuri în care moleculele solventului se comportă ca un gaz perfect. Peretele vasului nefiind permeabil pentru acestea, ele exercită asupra lui o presiune ca și moleculele unui gaz perfect.

Legea empirică (6—78) se regăsește termodinamic, formulînd condiția de echilibru dintre solventul pur (μ_{1l}) și cel din soluție (μ_{1s}) (6—3):

$$\mu_{1s} = \mu_{1l} \text{ sau } \mu^\circ_{1s} + RT \ln X_1 = \mu^\circ_{1l} \qquad (6-79)$$

Dar ținînd cont de relația (5—196) și de faptul că în primă aproximație se poate considera $V_1' = V_1$, se poate scrie că:

$$d\mu^\circ_1 = V_1 dp \qquad (6-80)$$

și prin integrare în cele două cazuri se obține:

$$\mu^\circ_{1l} = V_1 p_1 \text{ și } \mu^\circ_{1s} = V_1 p_s \qquad (6-81)$$

iar relația (6—79) devine după înlocuire cu (6—81):

$$(p_1 - p_s) V_1 = RT \ln X_1 \qquad (6-82)$$

Introducînd presiunea osmotică $\pi = p_s - p_1$ și $X_1 = 1 - X_2$ rezultă:

$$\pi V_1 = -RT \ln (1 - X_2) \qquad (6-83)$$

După dezvoltarea în serie a logaritmului și neglijarea termenilor superiori, pentru $X_2 \ll 1$ se obține:

$$\pi = \frac{RT}{V_1} X_2 \qquad (6-84)$$

Scanned with OKEN Scanner

Cum în soluții diluate $n_2 \ll n_1$, fracția molară va fi:

$$X_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \simeq \frac{n_2}{n_1} \qquad (6-85)$$

iar relația (6—84) devine după înlocuirea: $n_1 V_1 = v_1$:

$$\pi = \frac{n_2}{v_1} RT = cRT \qquad (6-86)$$

Dar n_2/v_1 este numărul de moli de substanță dizolvată în unitatea de volum de solvent, sau confundînd volumul solventului cu cel al soluției (la 1 litru) se poate înlocui raportul cu concentrația molară c, obținîndu-se ecuația lui Van't Hoff (6—78).

Legea (6—78) a fost verificată pînă la presiuni foarte mari, de circa 200 atm, corespunzătoare unor soluții de zahăr de 50 mol/l. La concentrații mai mari de 0,1 mol/l, presiunile observate sînt cu ceva mai mari decît cele calculate, de aceea se folosesc formule corectate.

Soluțiile cu aceeași presiune osmotică se numesc izotonice. O soluție este hipertonică, cînd are presiune osmotică mai mare decît soluția cu care o comparăm și hipotonică cînd presiunea osmotică este mai mică.

Presiunea osmotică joacă un rol important în natură. Apa se ridică prin trunchiul copacilor pînă la înălțimi de zeci de metri datorită presiunii osmotice a lichidelor celulare. Presiunea osmotică a plantelor de pe uscat este de 5—11 atm, la unii copaci (eucalipt) ajunge pînă la 20 atm; plantele marine se acomodează concentrației de sare mai mare, cu o presiune osmotică de 17—25 atm iar unele ciuperci pot atinge în celulele lor presiuni osmotice de peste 100 atm. Membrana protoplasmică funcționează ca o membrană semipermeabilă selectivă, lăsînd să treacă, după împrejurări, pe lîngă apă și unii ioni. Cînd celulele pierd apă (de exemplu prin introducerea într-o soluție cu presiunea osmotică mai mare — hipertonică), protoplasma se desprinde de peretele celular, iar planta se ofilește. Fenomenul se numește plasmoliză și se întîlnește la plante în perioade de secetă. Dimpotrivă dacă soluția cu care sînt în contact plantele este hipotonică, apa pătrunde în celule și ele se umflă asigurînd rigiditatea frunzelor și tulpinelor. Fenomenul se numește turgescență. Globulele roșii puse într-o soluție mai concentrată (hipertonică) pierd apa și se lasă la fundul eprubetei, în timp ce în soluție hipotonică se umflă, pînă la spargerea membranei, colorînd soluția cu hemoglobina conținută în ele. De aceea este necesar să se facă injecțiile cu soluții izotonice cu sîngele. O astfel de soluție este serul fiziologic care conține 0,86% NaCl, deci la 37°C are o concentrație molală de: $b = m_2/M_2 - m_2$ fiind gramele de sare dintr-un kg de soluție (fiind o soluție diluată se consideră că concentrația molară este practic egală cu cea molală). Presiunea osmotică va fi (ținînd cont că molecula este formată din doi ioni):

$$\pi = 2 \cdot \frac{8,6}{58,5} \cdot 0,082 \cdot 310 = 7,4 \text{ atm.}$$

Temperatura de congelare a serului fiziologic este coborîtă cu:

$$\Delta T_i = 2 \cdot 1,86 \cdot \frac{8,6}{58,5} = 0,544°C \text{ față de } 0°C.$$

Scanned with OKEN Scanner

6.3.3.7. *Determinarea masei moleculare cu ajutorul mărimilor coligative*

Urmărind echilibrele dintre soluția diluată și dizolvantul pur, s-a remarcat că ele nu depind de natura substanței dizolvate, ci numai de fracția ei molară. Astfel valoarea lui X_2 scoasă din relațiile (6—57), (6—68), (6—75) și (6—78) este:

$$X_2=\frac{\Delta P}{P_0}=\Delta T_f\frac{\Delta H_v}{RT_{f_0}^2}=\Delta T_i\frac{\Delta H_i}{RT_{i_0}^2}=\pi\frac{V_1}{RT} \qquad (6-87)$$

Dacă se ține seama de faptul că, soluțiile fiind diluate, devine posibilă aproximația (6—85), toate mărimile din șirul de egalități (6—87) vor depinde de raportul dintre numărul de moli de substanță dizolvată n_2 și de dizolvant n_1. Din acest motiv aceste mărimi se numesc coligative. Șirul de egalități (6—87) arată că două soluții care au una din mărimile coligative la fel, în mod automat le vor avea și pe celelalte identice. Astfel soluțiile izotonice au nu numai presiunea osmotică la fel, ci și denivelările crioscopice și ebulioscopice egale.

Mărimile coligative, fiind accesibile măsurătorilor experimentale, permit aflarea fracției molare X_2 a dizolvatului sau a raportului n_2/n_1 și din acesta se poate determina masa moleculară a substanței dizolvate:

$$X_2=\frac{n_2}{n_1}=\frac{m_2}{m_1}\cdot\frac{M_1}{M_2} \qquad (6-88)$$

Determinînd prin cîntărire masele m_1 și m_2 (a dizolvatului și a dizolvantului din soluție) și cunoscînd masa moleculară M_1 precum și constantele E_f și K_i ale solventului, după determinarea mărimii coligative, se poate calcula masa moleculară a substanței M_2. Înlocuind în șirul de ecuații (6—87) constantele E_f și K_i se obține:

$$M_2=\frac{m_2}{m_1}M_1\frac{P_0}{\Delta P}=\frac{m_2}{m_1}\frac{1000\,E_f}{\Delta T_f}=\frac{m_2}{m_1}\frac{1000\,K_i}{\Delta T_i}=\frac{m_2}{m_1}M_1\frac{RT}{V_1\pi} \qquad (6-89)$$

Relația (6—89) permite determinarea masei moleculare M_2 a substanței dizolvate, din mărimi coligative, obținute experimental (ΔP, ΔT respectiv π). Această metodă este una din cele mai curente metode de determinare a masei moleculare în laboratoarele de chimie preparativă.

Pentru mărimile coligative, cea mai sensibilă la concentrație este presiunea osmotică. De aceea cu ajutorul ei se pot determina mase moleculare foarte mari cum au substanțele macromoleculare, ale căror soluții au concentrații molare sau fracții molare foarte mici. Osmometrele prevăzute cu membrane semipermeabile pentru macromolecule — colodiu, celuloză etc. — sînt nelipsite din laboratoarele de mase plastice și polimeri.

6.3.3.8. *Legea de repartiție a lui Nernst*

O substanță solubilă în doi solvenți nemiscibili între ei se repartizează între aceștia la punerea în contact a celor două soluții. La echilibru se va stabili o anumită activitate a_{2A} în solventul A și a_{2B} în solventul B.

Legea fazelor prevede pentru un astfel de sistem format din trei componenți și două faze, la p=const. și T=const., varianța l:

$$l=c+0-f=3+0-2=1$$

adică modificînd una din concentraţiile a_2, se stabileşte automat cealaltă. Concentraţiile substanţei în cei doi solvenţi sînt legate între ele şi nu se pot modifica independent.

La această concluzie conduce şi principiul lui Le Châtelier. Conform acestui principiu, la creşterea concentraţiei într-unul din solvenţi, va avea loc un proces care tinde să dilueze soluţia, prin trecerea unei părţi din substanţă, în celălalt solvent. Concentraţiile dintre cele două faze nu sînt deci independente.

Relaţia dintre a_{2A} şi a_{2B} se poate afla din condiţia termodinamică de echilibru, dată de egalitatea potenţialelor chimice ale substanţei în cei doi solvenţi:

$$\mu_{2A}=\mu_{2B} \text{ sau } \mu^{\circ}_{2A}+RT\ln a_{2A}=\mu^{\circ}_{2B}+RT\ln a_{2B} \qquad (6-90)$$

După trecerea termenilor constanţi de o parte a egalităţii şi împărţirea cu RT, se obţine:

$$\ln\frac{a_{2A}}{a_{2B}}=\frac{\mu^{\circ}_{2B}-\mu^{\circ}_{2A}}{RT} \qquad (6-91)$$

Deci la temperatură constantă:

$$\frac{a_{2A}}{a_{2B}}=K \qquad (6-92)$$

raportul activităţilor substanţei în cei doi solvenţi este constant. Constanta K se numeşte constantă de repartiţie.

Legea (6—92) se numeşte legea de repartiţie (sau de distribuţie) a lui Nernst.

La concentraţii mici activitatea se poate înlocui cu fracţia molară sau concentraţia molară. Se obţine astfel forma uzuală a legii lui Nernst pentru soluţii diluate:

$$\frac{C_{2A}}{C_{2B}}=K \qquad (6-93)$$

Raportul concentraţiilor substanţei dizolvate în cele două faze nu depinde de concentraţie. Dacă substanţa este puţin solubilă în cei doi solvenţi, atunci soluţiile saturate în echilibru între ele vor fi în echilibru şi cu corpul de fund. Legea lui Nernst se aplică evident şi acestor soluţii saturate. Ea afirmă că raportul solubilităţilor în cei doi solvenţi este şi el constant pentru o substanţă dată.

În tabelul 6—4 se dau cîteva valori ale concentraţiei C_A şi C_B pentru iod în apă şi în tetraclorură de carbon, precum şi valoarea raportului concentraţiilor (K). În ultimul rînd s-au trecut solubilităţile C_{SA} şi C_{SB}, precum şi raportul lor. Se vede că şi acest raport este egal cu constanta de repartiţie.

Repartiţia între doi solvenţi se foloseşte pe cale largă în practică pentru a extrage anumiţi componenţi din amestecuri, procedeu cunoscut sub denumirea de extracţie cu solvenţi. În laboratoarele de chimie organică, se practică frecvent extracţia cu eter sau alt solvent, cu scopul de a separa componentul dorit de alţi componenţi şi de a-l concentra. Alegerea agentului de extracţie se face astfel ca substanţa să aibă constanta de repartiţie K, foarte mare între acest agent şi soluţia din care se extrage.

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de repartiție a I_2 între CCl_4 și H_2O TABELUL 6–4

C_B moli/l	C_A moli/l	$K = C_B / C_A$
0,013	0,000143	90,5
0,022	0,000243	90,6
0,051	0,000565	90,3
0,085	0,000940	90,4
C_{SB}	C_{SA}	
0,1194	0,00134	

Considerînd cazul amintit: extracția iodului din apă cu tetraclorură de carbon, se ia pentru constanta de repartiție valoarea rotunjită:

$$K = \frac{C_{H_2O}}{C_{CCl_4}} = \frac{1}{100} \qquad (6-94)$$

Dacă considerăm cantități egale din cei doi solvenți (de exemplu 100 g) și o cantitate, a g de iod în apă, se obține:

$$K = \frac{a-x}{100} \Big/ \frac{x}{100} = \frac{1}{100} \qquad (6-95)$$

după extracție vor rămîne în apă $(a-x)$ grame, iar în tetraclorură de carbon vor trece x grame. Din relația (6–95) rezultă pentru x valoarea:

$$x = \frac{100}{101}\, a \qquad (6-96)$$

Este însă mai avantajos să se repete extracția de mai multe ori cu cantități mai mici din al doilea solvent. Să considerăm că se fac două extracții cu cîte 10 g de CCl_4. Pentru prima extracție rezultă:

$K = \frac{a-x}{100} / \frac{x}{10} = \frac{1}{100}$ (6–97) de unde $x = \frac{10}{11}\, a$ (6–98) iar în apă rămîne

$$Z = \frac{1}{11} a \qquad (6-99)$$

Adică s-a extras 90,9%, în soluția apoasă rămînînd 1/11 sau 9,1%.

La a doua extracție, se mai extrage din cantitatea rămasă în apă 90%.

$K = \frac{Z-y}{100} / \frac{y}{10} = \frac{1}{100}$ (6–100) de unde $y = \frac{10}{11}\, Z = \frac{10}{121}\, a$ (6–101)

Cantitatea totală extrasă, folosind de 2 ori cîte 10 g CCl_4 va fi:

$$x + y = \frac{10}{11} a + \frac{10}{121}\, a = \frac{120}{121}\, a \qquad (6-102)$$

adică 99,1%, practic tot atîta cît se extrăgea folosind o cantitate de tetraclorură de carbon de 5 ori mai mare, într-o singură etapă.

În industrie însă, de obicei, extracția nu se face în mod discontinuu, ca în laborator, ci soluția și solventul cu care se face extracția circulă în contracurent unul față de altul.

Scanned with OKEN Scanner

Un exemplu de extracție îl reprezintă procedeul Edeleanu de rafinare a petrolului, cînd se extrag hidrocarburile nesaturate din petrol cu ajutorul dioxidului de sulf lichid.

În laborator se poate realiza procedeul continuu, fixînd prin adsorbție una din fazele lichide, pe un suport potrivit, ceea ce reprezintă principiul cromatografiei de repartiție, despre care se va vorbi la capitolul (11.5.3.3).

6.3.4. Echilibre în amestecuri binare (soluții reale)

În cele ce urmează se vor discuta soluțiile în sensul cel mai larg al cuvîntului, numite și amestecuri fizice, în care nu se mai poate face o deosebire netă între solvent și solvat, diferiții componenți ai amestecului putînd avea fracții molare variate în fazele sistemului. Diagramele de fază sînt în aceste cazuri polidimensionale și de aceea se reprezintă grafic secțiuni care dau variația unui parametru în funcție de compoziția unei faze, menținînd ceilalți parametri constanți.

Amestecurile binare conținînd doi componenți pot avea două sau mai multe faze. În funcție de miscibilitatea (amestecarea omogenă) a celor doi componenți, sistemele se împart în:

— sisteme formate din substanțe miscibile în orice proporție în toate fazele;
— sisteme formate din substanțe miscibile limitat în unele faze;
— sisteme formate din substanțe nemiscibile în unele faze.

În aceste sisteme se vor trata pe rînd următoarele echilibre:

— echilibrul lichid-vapori în lichidele miscibile, parțial miscibile și nemiscibile;
— echilibrul lichid-lichid în sistemul format din două lichide parțial miscibile;
— echilibrul lichid-solid în amestecurile de substanțe miscibile (atît în fază lichidă cît și în fază solidă), parțial miscibile în faza solidă și în sisteme care formează combinații chimice.

6.3.4.1. *Echilibrul lichid-vapori la lichide miscibile în orice proporție*

Un sistem format din 2 componenți miscibili în orice proporție în fază lichidă (în fază gazoasă se amestecă în general toate substanțele) va conține în total două faze. Varianța sistemului va fi:

$$l = c + 2 - f = 2$$

Dacă se menține constantă fie presiunea, fie temperatura, sistemul devine monovariant; de exemplu variind compoziția fazei lichide la temperatură constantă, se modifică tensiunea de vapori.

Dacă interacțiunile dintre moleculele de același fel (A—A și B—B) sînt la fel de intense ca și cele dintre moleculele diferite (B—A), amestecul este ideal, adică se supune legilor soluțiilor diluate. Scriind pentru fiecare component legea lui Raoult (6—60) se obține:

$$P_1 = P_1^0 X_1 \text{ și } P_2 = P_2^0 X_2 = P_2^0 (1 - X_1) \qquad (6-103)$$

Scanned with OKEN Scanner

unde P_1^0 și P_2^0 sînt tensiunile de vapori ale componenților puri, iar P_1 și P_2 sînt presiunile parțiale ale componenților, deasupra amestecului. Presiunea totală P va fi suma presiunilor parțiale:

$$P = P_1 + P_2 = P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0)X_1 \qquad (6-104)$$

Relația (6—104) arată că presiunea totală este funcție liniară de compoziție (x_1). Reprezentarea grafică a presiunilor parțiale P_1 și P_2, precum și a presiunii totale P a vaporilor, în funcție de compoziția fazei lichide x_1, este redată în figura 6-13. Compoziția fazei gazoase este dată de fracțiile molare Y_1 și Y_2 ale celor doi componenți:

$$Y_1 = \frac{P_1}{P} \text{ și } Y_2 = \frac{P_2}{P} \qquad (6-105)$$

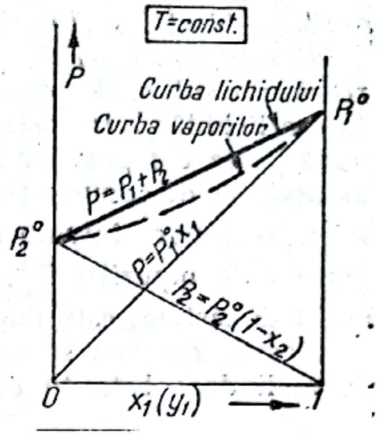


Fig. 6-13. Diagrama tensiunii de vapori pentru un amestec de lichide ideale.

Raportul acestor fracții molare după simplificare cu P și înlocuirea presiunilor parțiale din (6—103) va fi:

$$\frac{Y_1}{Y_2} = \frac{P_1^0 X_1}{P_2^0 X_2} \qquad (6-106)$$

se vede că raportul Y_1/Y_2 este mai mare decît raportul X_1/X_2, dacă $P_1^0 > P_2^0$; cu alte cuvinte faza gazoasă este mai bogată în componentul 1 decît faza lichidă, dacă aceasta are tensiune de vapori mai ridicată. Dacă $P_2^0 > P_1^0$ atunci faza gazoasă va fi mai bogată decît cea lichidă în componentul 2. În general se poate afirma că faza gazoasă este mai bogată în componentul mai volatil. Gradul de îmbogățire al unui component în faza de vapori este dat de raportul:

$$\alpha = \frac{Y_1/Y_2}{X_1/X_2} = \frac{P_1^0}{P_2^0} \qquad (6-107)$$

care se numește factor de separare.

Reprezentînd presiunea totală P în funcție de compoziția vaporilor (Y_1) se capătă curba punctată din figura 6-13 care se numește curba vaporilor, în timp ce curba continuă P în funcție de compoziția fazei lichide (X_1) se numește curba lichidului.

Dacă se menține acum constantă presiunea și se reprezintă grafic temperatura de echilibru în funcție de compoziție, se obține o diagramă de fază, de forma celei din figura 6-14.

Fiecărei temperaturi de fierbere îi corespunde o compoziție dată a fazei lichide X_1 și altă compoziție Y_1 a fazei gazoase. Unind punctele X_1 de o parte și Y_1 de altă parte,

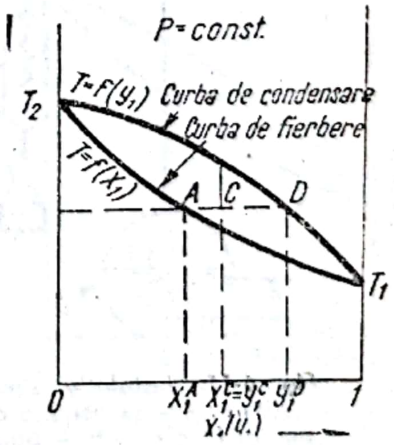


Fig. 6-14. Curba de fierbere și condensare a unui amestec binar.

Scanned with OKEN Scanner

pentru diferite temperaturi de echilibru, se capătă curba de vaporizare (sau fierbere) $T=f(X_1)$ și curba de condensare (sau a punctelor de rouă) $T=f(Y_1)$.

Deasupra curbei de condensare sistemul conține o singură fază, cea gazoasă, iar sub curba de vaporizare, amestecul se află tot într-o singură fază, în cea lichidă. Între cele două curbe amestecul se separă în două faze, corespunzătoare compoziției X_l, respectiv Y_1 la temperatura dată. De exemplu un amestec de compoziție $X_l^c=Y_l^c$ la temperatura T corespunzătoare punctului C, se separă într-un amestec lichid de compoziție X_1^A și într-un amestec gazos de compoziție Y_l^D. Cantitatea de lichid și de gaz pe care o conține un astfel de sistem, este dată de regula pîrghiei.

Regula pîrghiei se poate deduce dacă se ține seama că numărul total de moli de substanță din sistem este:

$$n_t=n_l+n_g \text{ iar } \frac{n_g}{n_l}=\frac{AC}{CD} \qquad (6-108)$$

Cantitățile de vapori și de lichid în echilibru sînt proporționale cu lungimea segmentelor de izotermă de la punctul figurativ C la curba de vaporizare (AC), respectiv la curba de condensare (CD).

Comportare ideală (descrisă de legea lui R a o u l t) au foarte puține amestecuri. Unul dintre acestea, de mare importanță practică, care se comportă aproape ideal, este amestecul de N_2 și O_2, adică aerul lichid. Numeroase alte amestecuri, deși nu se supun riguros legii lui R a o u l t, în tot domeniul de concentrații, au totuși diagrame asemănătoare cu cele din figurile 6-13 și 6-14.

Distilarea și rectificarea sînt procedee de separare a componenților unui amestec, prin condensarea fazei de vapori mai bogată în component volatil.

Distilarea simplă constă în condensarea fazei de vapori în echilibru cu cea lichidă, într-un aparat numit distilator (figura 6-15) compus dintr-un balon (blază) în care se fierbe amestecul cu ajutorul aburilor și un refrigerent care servește la condensarea vaporilor. Procesul poate fi urmărit pe curba de fierbere și de condensare din figura 6-16. Se vede că prima fracțiune este cea mai bogată în component volatil și că prin distilare simplă nu se

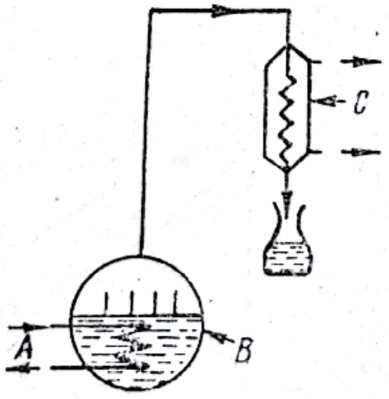


Fig. 6-15. Instalație simplă de distilare: A – serpentină cu aburi pentru încălzire, B – blază, C – refrigerent pentru condensarea vaporilor.

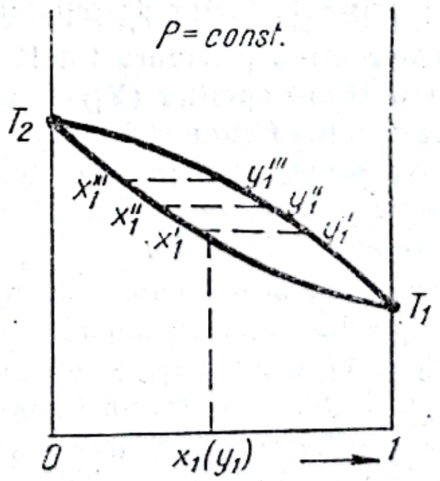


Fig. 6-16. Variația compoziției în cazul distilării simple.

poate obține component volatil de puritate avansată. În schimb, spre sfîrșitul distilării, în blază rămîne component nevolatil aproape pur. Se poate îmbunătăți rezultatul prin distilări repetate. Este însă mai comod să se realizeze încă un echilibru lichid-vapori în același aparat de distilare, prin condensarea prealabilă a unei părți din vapori și întoarcerea lichidului în blază (figura 6-17). Operația se numește deflegmare, iar cantitatea de lichid readusă în blază, reflux (R_f).

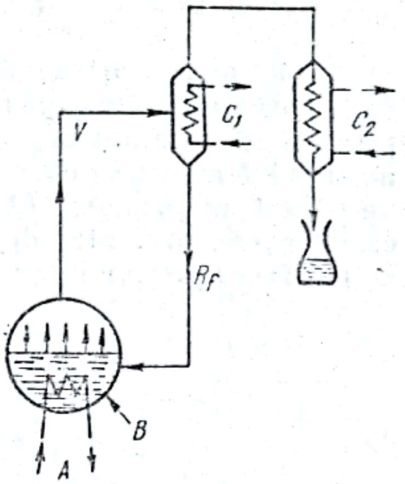


Fig. 6-17. Instalație de distilare cu reflux: R – reflux, V – vapori, C_1 și C_2 – refrigerent pentru condensare.

Mult mai eficient lucrează însă coloanele de rectificare, în care se realizează un mare număr de echilibre între faza lichidă și cea de vapori. În figura 6-18 se dă schema unei instalații de rectificare, iar în figura 6-19, un detaliu al coloanei. Din blază vaporii trec prin coloana de rectificare, întîlnind lichidul de reflux rezultat prin deflegmare. Coloana conține o serie de despărțituri numite talere, pe care are loc stabilirea echilibrului dintre faza lichidă și gazoasă. Pe fiecare taler se află lichid provenit din talerul superior, prin care barbotează vaporii proveniți de pe talerul inferior. În cursul acestui contact, vaporii se îmbogățesc în component volatil, iar lichidul în component puțin volatil. Cu cît numărul de talere este mai mare, cu atît separarea este mai completă și în condensator se obține componentul volatil de puritate dorită.

Rectificarea are o deosebită importanță în laborator și industrie. Prin rectificare se separă produsele petroliere: benzinele, petrolul, motorina; se purifică alcoolii rezultați prin fermentație; se separă oxigenul de azotul din aer etc.

În figura 6-20 este redat mersul fracționării pe diagrama de fierbere.

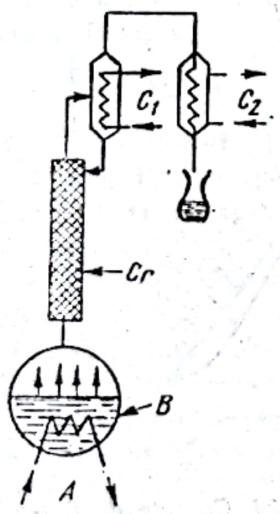


Fig. 6-18. Instalație de rectificare: C_r – coloană de rectificare.

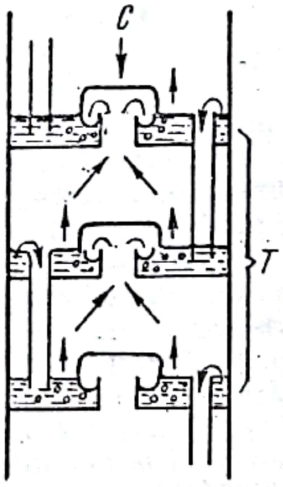


Fig. 6-19. Detaliu din coloana de rectificare: T – talere, C – clopote.

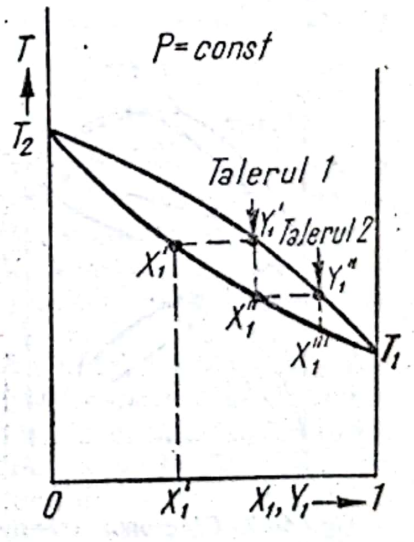


Fig. 6-20. Mersul fracționării în cazul unui reflux total.

Scanned with OKEN Scanner

6.3.4.2. Amestecuri azeotrope

Unele amestecuri de lichide miscibile prezintă abateri mai importante de la legea lui R a o u l t (6—60). Curba tensiunii de vapori şi cea de fierbere prezintă un maxim sau un minim. În figurile 6-21 şi 6-22 este redat maximul temperaturii de fierbere, respectiv minimul presiunii de vapori la amestecul de acetonă (A) şi cloroform (C), iar în figurile 6-23 şi 6-24 cazul invers, prezentat de amestecul metilal (M) — sulfură de carbon (CS_2) cu maxim al presiunii de vapori, respectiv minim al temperaturii de fierbere.

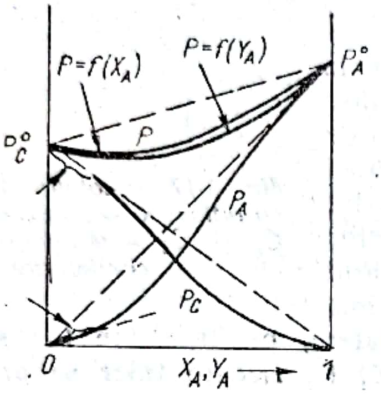


Fig. 6-21. Diagrama tensiunii de vapori pentru amestecul acetonă (A) — cloroform (C).

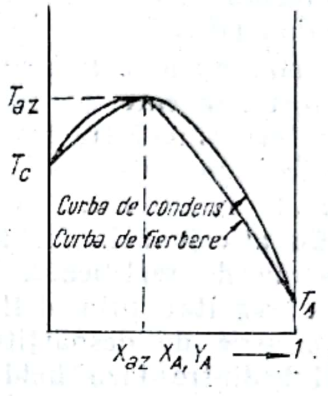


Fig. 6-22. Curbele de fierbere şi condensare pentru amestecul acetonă—cloroform.

Aceste amestecuri au o particularitate importantă şi anume, pentru amestecul corespunzător maximului sau minimului, compoziţia fazei lichide este egală cu compoziţia fazei gazoase (X_{az}). Un astfel de amestec se numeşte amestec azeotrop; el distilă ca o substanţă pură, avînd un punct de fierbere fix (T_{az}). Multă vreme s-a crezut că este vorba despre combinaţii chimice,

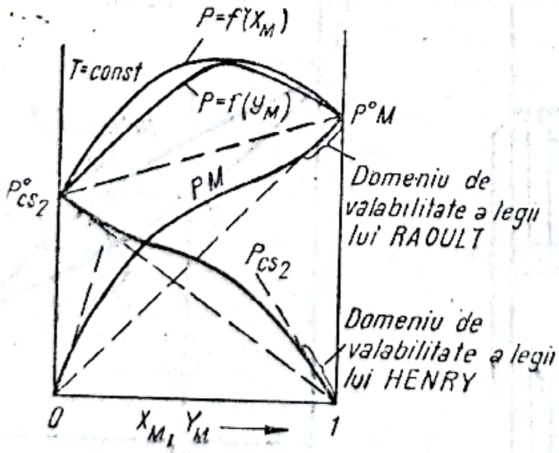


Fig. 6-23. Diagrama tensiunii de vapori pentru amestecul metilal (M) — CS_2.

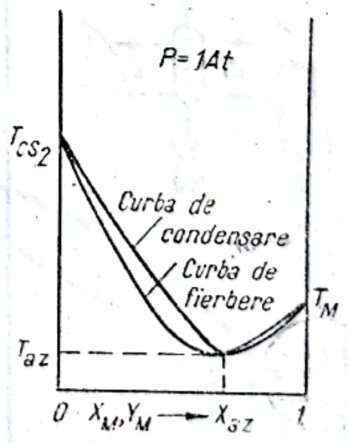


Fig. 6-24. Curbele de fierbere şi condensare ale amestecului metilal (M) — CS_2.

dar s-a constatat că modificînd presiunea, se modifică și poziția maximului (sau minimului) deci și compoziția azeotropului.

Exemple de amestecuri azeotrope cu tensiune de vapori minimă și punct de fierbere maxim, îl oferă pe lîngă sistemul acetonă cloroform (figura 6-21 și 6-22) și sistemele cunoscute de apă-acid clorhidric și apă-acid azotic. Un amestec de o compoziție oarecare, va pierde prin distilare componentul care se află în exces față de amestecul azeotrop și își va crește treptat punctul de fierbere pînă la maxim, cînd distilă amestecul azeotrop. Componenții acestui amestec nu pot fi separați prin distilare. Compoziția amestecului azeotrop de H_2O-HCl este de 20,2% HCl și fierbe la 108,53°C. Deși acidul clorhidric este gazos, el nu poate fi eliminat din apă prin fierbere, spre deosebire de amoniac.

Printre amestecurile azeotrope cu maxim al tensiunii de vapori și minim al temperaturii de fierbere, se numără sistemul sulfură de carbon—metilal $CH_2(OCH_3)_2$ (figurile 6-23 și 6-24) precum și sistemul apă-etanol. La distilarea unui astfel de amestec, prima fracțiune care distilă la cea mai joasă temperatură, este tocmai amestecul azeotrop. În cursul distilării, în timp ce temperatura de fierbere crește, distilatul se îmbogățește în componentul în exces. Din astfel de amestecuri nu se poate obține prin rectificare un amestec mai bogat în component volatil, decît azeotropul.

Este cunoscut faptul că alcoolul etilic prin rectificare nu poate fi obținut în concentrații mai mari decît 95,6%, această compoziție corespunzînd amestecului azeotrop cu punct de fierbere minim de 78,15°C. Pentru a obține alcool absolut adică lipsit de apă, trebuie să se lege chimic apa, de exemplu tratînd alcoolul înainte de distilare cu var ars (CaO), cînd apa este fixată sub formă de $Ca(OH)_2$.

6.3.4.3. *Echilibrul lichid-vapori în amestecuri de lichide parțial miscibile*

Numeroase lichide nu se amestecă în orice proporție (sistemul apă-eter, apă-fenol etc.). În aceste cazuri, pentru un anumit interval de concentrație globală a sistemului, se separă două faze lichide distincte. În total vor exista deci 3 faze, iar varianța sistemului va fi 1:

$$l=2+2-3=1$$

adică modificînd presiunea, se schimbă automat temperatura de echilibru și invers. La temperatură constantă, este constantă atît presiunea vaporilor, cît și compoziția sistemului. Sistemul conține două soluții saturate reciproc, ale celor doi componenți și faza gazoasă. Adăugarea la sistem a unor noi cantități dintr-un component, nu duce la schimbarea compoziției fazelor, ci doar la modificarea cantităților acestor faze.

În diagramele tensiunii de vapori, această situație apare ca urmare a deformării treptate a curbelor cu maxim al tensiunii de vapori pînă la aplatizare, după cum arată figura (6-25) pentru sistemul n-butanol-apă. Între compozițiile corespunzătoare punctelor M și N, de la capetele porțiunii drepte a curbei lichidului nu se întîlnește nici o compoziție definitivă în fazele lichide sau cu alte cuvinte, nu există fază lichidă cu o compoziție situată între aceste valori (lacună de miscibilitate a lichidelor). Cît privește tensiunea de vapori aceasta are o valoare constantă pe tot intervalul amintit de concentrație

Scanned with OKEN Scanner

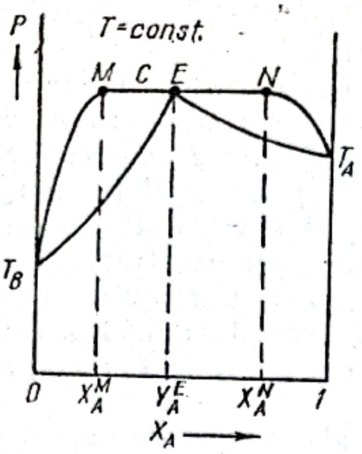


Fig. 6-25. Diagrama tensiunii de vapori a amestecului n – butanol (B) – apă (A).

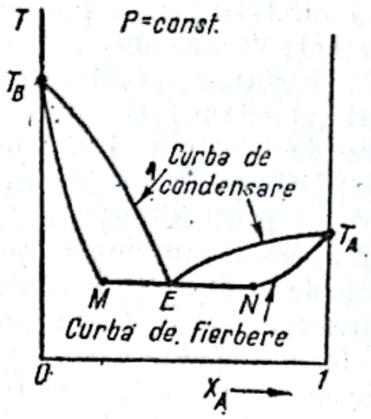


Fig. 6-26. Curba de condensare și de fierbere a amestecului n – butanol – apă.

globală. Compoziția vaporilor este și ea neschimbată și corespunde punctului E. Un amestec de compoziție C nu poate exista în vreuna din faze, de aceea se descompune într-o fază gazoasă de compoziție Y_A^E și două faze lichide de compoziția X_A^M și X_A^N. Curbele de fierbere și de condensare ale acestui sistem sînt redate în figura 6-26. Se vede că sistemul conținînd două faze lichide și una gazoasă, distilă la o temperatură constantă cu o compoziție a vaporilor corespunzătoare punctului E.

În această situație ajung o parte din sistemele azeotrope care prezintă minim al temperaturilor de fierbere, pe lîngă o lacună de miscibilitate între anumite limite (M—N), ca rezultat al slăbirii interacțiunilor dintre cele două feluri de molecule.

6.3.4.4. *Echilibrul lichid-vapori în amestecuri de lichide nemiscibile*

Pe măsură ce interacțiunile dintre moleculele de natură diferită slăbesc în favoarea celor dintre moleculele de același fel, porțiunea dreaptă MN se mărește pînă la atingerea ordonatelor. Este cazul lichidelor nemiscibile ilustrat în figura 6-27 prin curba de condensare și fierbere a sistemului clorbenzen-apă. Ultima s-a transformat într-o dreaptă paralelă cu axa compoziției. Un amestec de compoziția și temperatura punctului D formează un sistem omogen gazos. Prin răcirea lui se atinge la o anumită temperatură curba de condensare, cînd apar primele picături de component C pur (întrucît orizontala în acest punct nu întîlnește curba de fierbere pînă la compoziția $X_A=0$). Prin aceasta însă se schimbă compoziția vaporilor care se îmbogățesc în component A și temperatura la care condensează următoarele porțiuni de vapori (tot component C pur) coboară treptat,

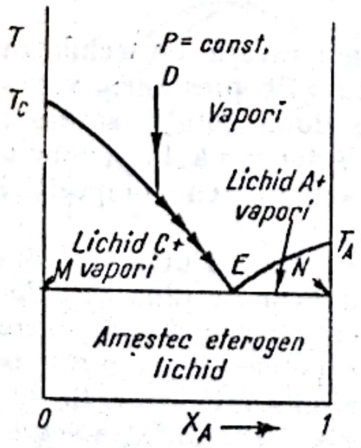


Fig. 6-27. Diagrama de fază a amestecului clorbenzen (C) – apă (A).

punctul figurativ deplasîndu-se în sensul săgeţilor, pînă la valoarea punctului E. În acest punct vaporii sînt saturaţi în ambele componente, astfel că răcirea în continuare duce la condensarea simultană a ambilor componenţi, fără modificarea temperaturii, pînă la condensarea întregii cantităţi de vapori.

Într-un sistem de lichide nemiscibile, tensiunea de vapori totală P va fi dată pur şi simplu de suma tensiunilor de vapori ale celor două lichide:

$$P = P_A + P_C \qquad (6-109)$$

Se vede din figura (6-27) şi se înţelege din ecuaţia (6—109) că la încălzirea amestecului, tensiunea de vapori atinge presiunea atmosferică la temperaturi mai joase decît în cazul componenţilor puri, deci temperatura de fierbere va fi mai joasă.

Acest fapt este folosit în practică pentru distilarea substanţelor care au punct de fierbere ridicat şi fierb cu descompunere. Se adaugă un alt lichid nemiscibil cu cel în cauză şi se fierb împreună. Conform legii (6—109) punctul de fierbere va fi mai coborît, iar distilatul fiind format din cei doi componenţi nemiscibili, separarea lor nu ridică probleme. Procedeul se numeşte antrenare cu vapori.

Pentru a găsi proprietăţile cele mai bune de antrenare ale agentului, se porneşte de la egalităţile:

$$Y_C = \frac{P_C}{P} \quad \text{şi} \quad Y_A = \frac{P_A}{P} \qquad (6-110)$$

al căror raport dă:

$$\frac{Y_C}{Y_A} = \frac{P_C}{P_A} = \frac{m_C M_A}{m_A M_C} \quad \text{sau} \quad \frac{m_C}{m_A} = \frac{P_C M_C}{P_A M_A} \qquad (6-111)$$

Din egalitatea (6—111) se vede că raportul maselor celor doi componenţi pentru un anumit raport al tensiunilor de vapori, este proporţional cu raportul maselor moleculare. Cu cît masa moleculară M_A a agentului de antrenare este mai mică, cu atît mai mare va fi cantitatea m_C de produs antrenat. Din acest punct de vedere apa este un antrenant ideal. Antrenarea cu vapori este comparabilă cu distilarea sub vid, dar se realizează cu mijloace mai simple. Ea se foloseşte frecvent în chimia preparativă organică.

6.3.4.5. *Echilibrul dintre două lichide parţial miscibile*

Pentru un astfel de sistem, echilibrul dintre faza lichidă şi cea de vapori a fost studiat în capitolul (6.3.4.3). S-a arătat acolo că există un domeniu de concentraţii (între punctele M şi N din figura 6-25 în care nu se poate realiza o fază lichidă omogenă — lacuna de miscibilitate. Urmărind acum modul cum variază compoziţia celor două faze lichide în funcţie de temperatură, se obţine o curbă de miscibilitate de tipul celor din figurile 6-28, 6-29 şi 6-30.

Dacă se răceşte un amestec lichid omogen corespunzător punctului D din figura 6-28 pentru fenol-apă, în momentul cînd se atinge curba de miscibilitate (la T_1) se produce separarea fazelor lichide, ceea ce se manifestă la început printr-o tulbureală numită opalescenţă critică. Aceasta se încheie prin separarea a două faze distincte: una este o soluţie saturată de apă în fenol, de compoziţie X_2^D, iar cealaltă este o soluţie saturată de fenol în apă,

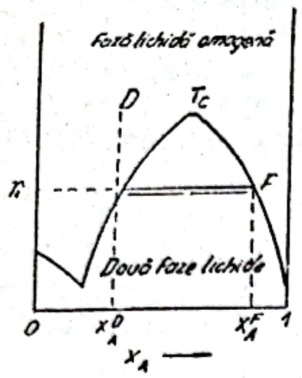


Fig. 6-28. Diagrama de miscibilitate a amestecului fenol (F) – apă (A).

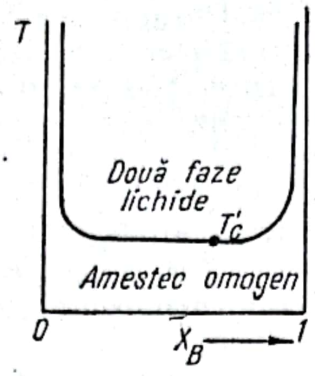


Fig. 6-29. Diagrama de miscibilitate a sistemului apă – trietanolamină (B).

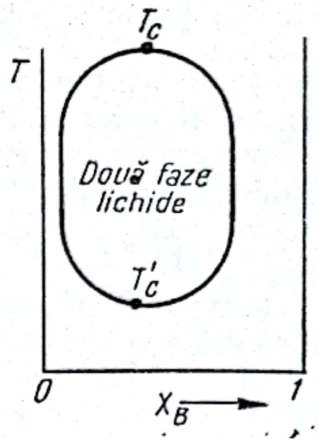


Fig. 6-30. Diagrama de miscibilitate a sistemului apă – nicotină (B).

de compoziția X_A^F (X_A reprezintă fracția molară a apei din amestecul de apă și fenol). Compozițiile de sub curba în formă de clopot nu pot fi întîlnite în fazele lichide, la temperaturile respective.

Se numește lacună de miscibilitate, intervalul de concentrații în care nu se pot dizolva lichidele reciproc la o temperatură dată. La temperatura T_1, lacuna de miscibilitate se află între X_A^D și X_A^F și ea se micșorează cu creșterea temperaturii pînă la temperatura T_C, cînd dispare. Temperatura T_C peste care lichidele sînt miscibile în orice proporție, se numește punct critic superior de miscibilitate. La unele amestecuri, curba de miscibilitate prezintă un minim, cum se vede în figura 6-29 pentru amestecul trietanol-apă, T_C' fiind punctul critic inferior de miscibilitate. Există și cazuri în care domeniul de neamestecare este închis. Astfel de amestecuri ilustrate prin exemplul nicotină-apă în figura 6-30, au atît un punct critic superior, cît și unul inferior de miscibilitate.

Curbele de miscibilitate se construiesc ușor, realizînd amestecuri de compoziție variabilă între cei doi componenți și determinînd temperatura la care fiecare amestec se tulbură la răcire, respectiv se limpezește la încălzire.

6.3.4.6 *Echilibrul dintre faza lichidă și solidă în amestecuri miscibile în orice proporție*

Amestecurile binare care formează o singură fază solidă și una lichidă la orice concentrație, sînt relativ rare. Discuția lor este analoagă cu cea a echilibrului lichid-vapori la substanțe complet miscibile în faza lichidă. Echilibrul dintre faza lichidă și solidă este redat în figura 6-31 pentru amestecul de Cu—Ni; funcția $T=f(X_1)$ este numită curbă de solidificare și $T=f(Z_1)$ curbă de topire (prin Z_1 s-a notat compoziția fazei solide). Deasupra curbei de solidificare se află o singură fază omogenă, cea lichidă. Sub curba de topire se află de asemenea o singură fază omogenă, solidă. Între cele două curbe sistemul este alcătuit din 2 faze de compoziții diferite.

Pentru a forma o singură fază solidă, componenții trebuie să dea cristale mixte. Pentru aceasta este necesar ca dimensiunile moleculelor (atomilor) să fie apropiate pentru a putea alcătui o rețea unică.

Scanned with OKEN Scanner

Exemple de asemenea sisteme ne oferă amestecurile de aur și argint, cupru și nichel, $PbCl_2$ și $PbBr_2$. Amestecul nichel-cupru are o importanță practică deosebită: aliajul cu 20% Ni se cunoaște în electrotehnică sub denumirea de nichelină, iar cel cu 40% Ni — sub denumirea de constantan și se remarcă printr-o rezistență electrică mare și aproape independentă de temperatură.

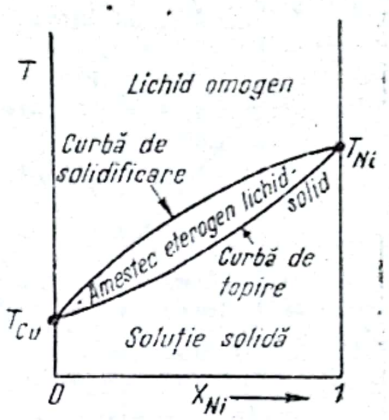


Fig. 6-31. Diagrama de fază pentru amestecul cupru — nichel.

Ca și la echilibrul lichid-vapori, este posibilă și aici separarea componenților printr-un procedeu analog cu distilarea, numit recristalizare. Cristalele care se depun din topitură la răcire, au o compoziție îmbogățită în componentul cu punct de topire mai ridicat, decît lichidul din care se separă. Pentru a mări eficiența, se repetă operația de mai multe ori. O metodă ingenioasă de purificare prin recristalizare este topirea zonală. O nacelă (N) lungă în care se află substanța, se trece printr-un tunel alcătuit din inele reci și fierbinți (figura 6-32). În cursul trecerii lente prin tunel se formează zone alter-

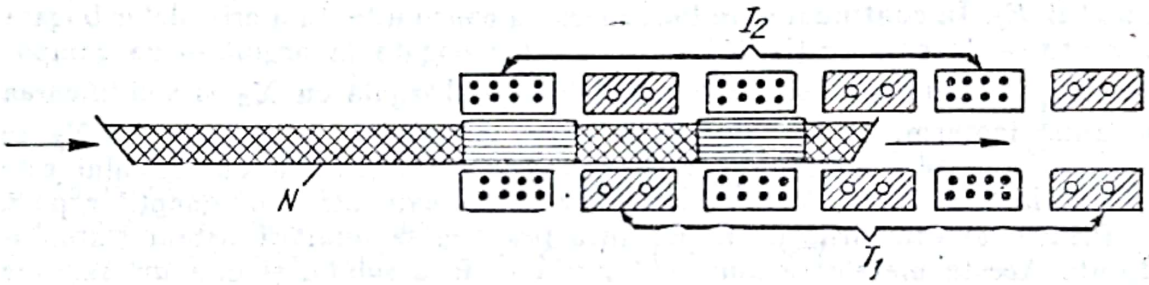


Fig. 6-32. Topirea zonală: I_1 — inele de răcire, I_2 — inele de încălzire, N — nacelă.

native de fază lichidă și solidă care se deplasează de-a lungul nacelei. Astfel substanța din fiecare punct al nacelei este de mai multe ori topită și recristalizată. Cum la recristalizare cantitatea de impurități rămasă în topitură este mai mare decît cea trecută în cristal, impuritățile se deplasează odată cu faza lichidă spre unul din capetele nacelei, la celălalt capăt obținîndu-se cristale de înaltă puritate. Pe această cale se purifică printre altele: beriliul folosit în tehnica nucleară, germaniul folosit la tranzistori și alte substanțe cărora li se pretinde o puritate înaintată.

Tot în această categorie intră amestecurile care prezintă un minim al temperaturii de topire, pentru o anumită compoziție și care formează tot cristale mixte. Un asemenea caz îl prezintă amestecul Cu-Au reprezentat în figura 6-33.

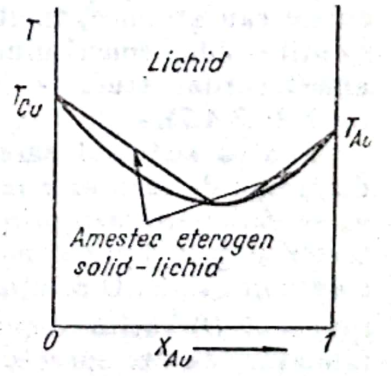


Fig. 6-33. Diagrama de fază a amestecului Cu—Au cu minim al temperaturii de topire.

6.3.4.7. *Sisteme cu componenţi parţial miscibili în fază solidă*

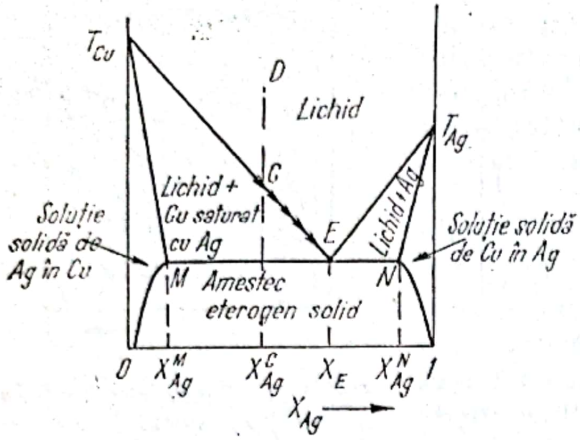


Fig. 6-34. Diagrama de fază a amestecului cupru – argint.

Se poate întîmpla ca dimensiunile particulelor (molecule sau atomi) să nu fie suficient de apropiate pentru a forma cristale mixte în orice proporţie. În aceste cazuri va exista un interval de concentraţii, în care componenţii nu se amestecă. Se obţin diagrame de fază de forma celei din figura 6-34 pentru amestecul Cu-Ag. În domeniul concentraţiilor între punctele M şi N există două faze solide de compoziţii X^M_{Ag} şi X^N_{Ag}. Răcind un amestec lichid corespunzător punctului D, de compoziţie X^C_{Ag} la temperatura de solidificare C, apar cristalele componentului în exces — cupru saturat cu argint. Coborînd mai departe temperatura, se separă noi cantităţi de Cu, în timp ce topitura se îmbogăţeşte în Ag, pînă cînd devine saturată în ambii componenţi (punctul E). În continuare are loc separarea concomitentă a cristalelor bogate în cupru — de compoziţie X^M_{Ag} — şi a celor bogate în argint — de compoziţie X^N_{Ag}. Compoziţia soluţiei rămîne invariabil egală cu X_E şi solidificarea continuă izoterm, ca la substanţele pure. Amestecul de compoziţie X_E se numeşte amestec eutectic. Temperatura de solidificare a eutecticului este totdeauna mai joasă decît punctele de solidificare ale componenţilor puri.

Printre amestecurile de importanţă practică se numără sistemul staniu-plumb. Aceste metale se amestecă puţin în fază solidă, şi dau un amestec eutectic la proporţia 73,5% Sn şi 26,1% Pb, cu punctul de topire 181°C. Amestecurile acestor metale în diferite proporţii servesc ca aliaje pentru lipit.

6.3.4.8. *Sisteme cu componenţi nemiscibili în fază solidă*

Componenţii acestor sisteme se deosebesc atît de mult în privinţa dimensiunilor moleculare sau atomice, încît nu formează deloc soluţii solide, constituind un caz limită al amestecurilor studiate în paragraful precedent (6.3.4.7).

Pentru sistemul sare de bucătărie-apă, diagrama de fază este redată în figura 6-35; ea se caracterizează prin existenţa unui eutectic şi prin lipsa domeniilor omogene ale soluţiilor solide. O soluţie de compoziţie $X^C_{apă}$ (punctul D) răcită depune cristale de apă (gheaţă) la temperatura de solidificare (punct C). În acest mod se concentrează soluţia de sare, iar punctul de solidificare scade, deplasîndu-se pe curba de solidificare

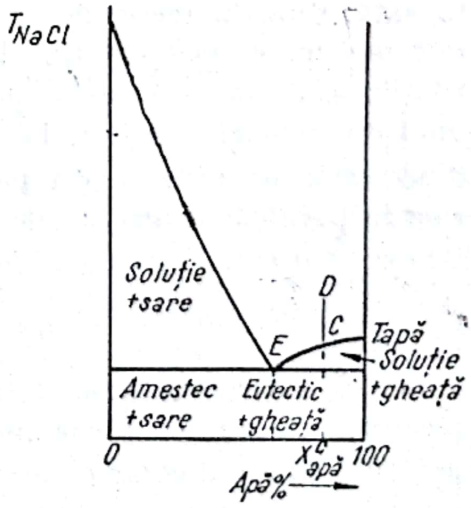


Fig. 6-35. Diagrama de fază a sistemului NaCl – H_2O.

Scanned with OKEN Scanner

pînă la saturarea soluției în ambii componenți (punct E). Compoziția punctului eutectic este $X_{NaCl}=0{,}1616$, corespunzînd la 62,2 g NaCl în 100 g H_2O și are temperatura de solidificare $-19°C$. Fenomenul de scădere a temperaturii de solidificare cu creșterea concentrației este o consecință a legii lui Raoult (6—57) și este valabil pentru ambele ramuri ale curbei de solidificare, care se întîlnesc în punctul eutectic. Acest fenomen este folosit la obținerea amestecurilor răcitoare de apă (gheață) și sare.

6.3.4.9. *Formarea de combinații chimice*

Diagramele de fază solid-lichid pot prezenta maxime, de tipul celui din figura 6-36, care se datoresc formării unor combinații chimice între cei doi parteneri. Interpretarea diagramei amestecului Mg—Ca din figura 6-36 este simplă, dacă se ține seama că este de fapt alcătuită din două diagrame simple, cu cîte un eutectic. Prima jumătate corespunde amestecului de Mg și Mg_4Ca_3, avînd un eutectic la care se solidifică simultan un amestec de cristale de Mg și de combinație Mg_1Ca_3 și a doua jumătate care corespunde amestecului de Ca și Mg_4Ca_3, cu un punct eutectic la care se separă simultan cei doi componenți. Maximul temperaturii de topire corespunde unei combinații stabile și în fază lichidă, formată de cei doi componenți, cu compoziția Mg_1Ca_3.

6.3.5. Amestecuri ternare

Diagrama de fază a amestecurilor cu trei componenți nu se poate reprezenta în plan, deoarece compoziția nu mai poate fi redată printr-o singură coordonată. Diagrama se poate reprezenta în spațiu, dacă pentru descrierea compoziției se folosește triunghiul Gibbs (figura 6-37).

Pe laturile unui triunghi echilateral se trece compoziția amestecurilor binare, exprimată în fracția molară a cîte unui component: X_A, X_B și X_C. În colțuri figurează astfel componenții puri. Compoziția unui amestec ternar va fi dată de un punct M în interiorul triunghiului. Alegînd latura triunghiu-

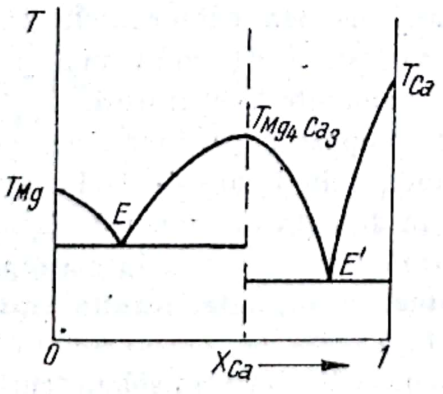


Fig. 6-36. Diagrama de fază a sistemului Mg — Ca cu formarea unei combinații chimice.

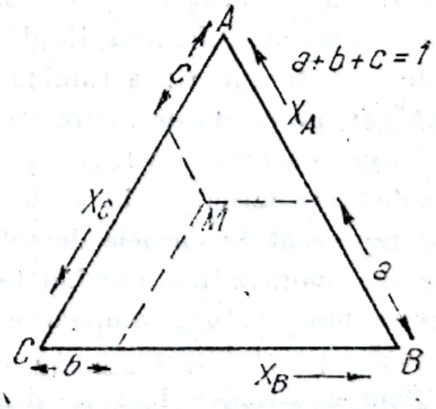


Fig. 6-37. Triunghiul Gibbs.

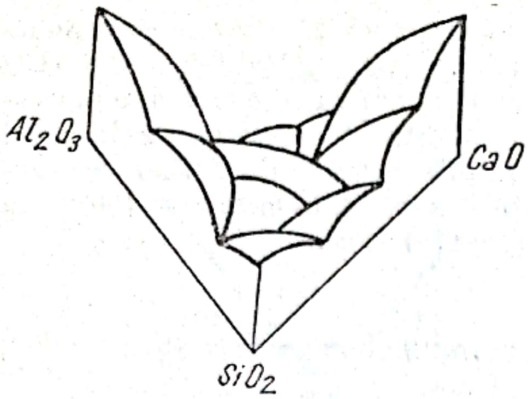


Fig. 6-38. Diagrama de fază a sistemului ternar: $Al_2O_3 - SiO_2 - CaO$.

lui egală cu 1 (fracțiile molare variază de fapt între 0 și 1) și notînd fiecare fracție molară a componentului respectiv în amestecul ternar cu a, b și c, se poate scrie că suma fracțiilor molare este 1:

$$a+b+c=1$$

În același timp distanțele a, b și c se bucură de proprietatea că paralele duse la cele trei laturi din punctele a, b și c se întîlnesc în punctul M, definind univoc compoziția acestuia.

Temperatura de topire (sau o altă proprietate) se reprezintă în a treia dimensiune, rezultînd o diagramă de tipul celei din figura 6-38 pentru sistemul ternar Al_2O_3-SiO_2-CaO. Pentru alcătuirea acestei diagrame tridimensionale au fost necesare determinări de puncte de solidificare pentru circa 7000 de amestecuri ternare.

În această diagramă, culmile reprezintă combinații chimice ternare (silicați de aluminiu și calciu), crestele — combinații chimice binare, văile — eutectice binare, iar punctele de confluență a văilor — eutectice ternare.

6.3.6. Analiza termică

Determinarea diagramelor de fază a sistemelor condensate se face obișnuit prin analiză termică. Aceasta constă în trasarea curbelor de răcire pentru amestecuri lichide de diferite compoziții. Într-un cuptor se încălzește amestecul de compoziția dorită într-un creuzet pînă la topire, apoi se întrerupe încălzirea și se lasă sistemul să se răcească încet. Înregistrînd variația temperaturii în timp, se obțin curbe descrescătoare continue, atît timp cît în sistem nu au loc fenomene însoțite de variația entalpiei. Cînd se atinge temperatura de solidificare, apar primele cristale, fenomen însoțit de degajare de căldură, solidificarea fiind totdeauna un fenomen exoterm. În cursul solidificării temperatura rămîne staționară, sau scade dar mult mai încet, după caz, pe curba de răcire apărînd coturi la anumite temperaturi.

Forma curbelor de răcire pentru diferite compoziții ale unor amestecuri de substanțe miscibile în fază solidă este redată în figura 6-39. În stînga sînt reprezentate curbele de solidificare iar în dreapta diagrama de fază, cu indicarea compoziției. Trecînd temperaturile indicate de coturi într-o reprezentare temperatură-compoziție și unind punctele obținute, rezultă curbele de topire și solidificare, adică diagrama de fază.

Pentru sistemele formate din substanțe nemiscibile în fază solidă, curbele de răcire sînt reprezentate în figura 6-40, împreună cu diagrama de fază corespunzătoare. Curbele A și B sînt cele ale componenților puri și prezintă

Scanned with OKEN Scanner

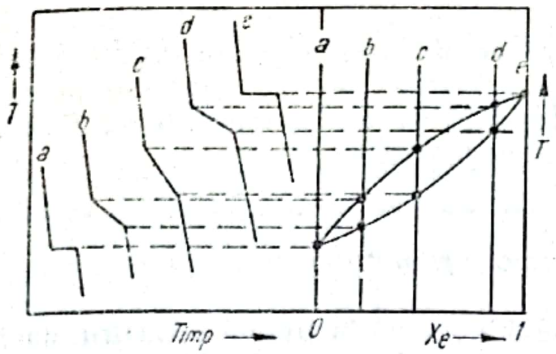


Fig. 6-39. Curbele de răcire și diagrama de fază pentru un amestec de substanțe miscibile în fază solidă.

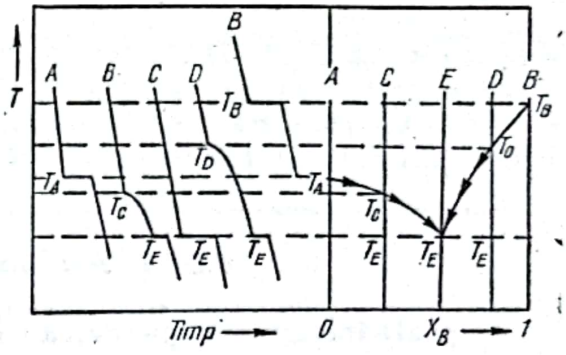


Fig. 6-40. Curbele de răcire și diagrama de fază pentru un amestec de substanțe nemiscibile în fază solidă.

un palier orizontal la temperaturile de solidificare. Curba E corespunde amestecului eutectic care se solidifică tot la o temperatură constantă, întrucît în timpul separării cristalelor nu-și schimbă compoziția, atît doar că palierul va apărea la o temperatură mai joasă decît pentru fiecare dintre componenții puri. Curbele C și D corespunzînd unor compoziții cu un exces al unui component față de compoziția eutecticului, prezintă un cot la punctul de solidificare, dar în loc de palier orizontal se obține o curbă cu o pantă din ce în ce mai mare, deoarece pe măsură ce se separă cristalele componentului în exces, se schimbă compoziția topiturii și odată cu ea temperatura de solidificare. Restul rămas (după cristalizarea componentului în exces) se solidifică în bloc, la temperatura de solidificare a eutecticului.

6.3.6.1. *Analiza termodiferențială*

În ultimul timp se folosește frecvent analiza termodiferențială (DTA) la cercetarea transformărilor de fază chimice în sisteme condensate. În acest scop se încălzește cu viteză uniformă un bloc de metal (Al, Cu sau Ni), în ale cărui orificii se află proba de cercetat și o probă de referință care nu suferă transformări entalpice în intervalul de temperaturi considerat (de obicei Al_2O_3 calcinat la 1400°C). Cu ajutorul unei perechi de termocupluri legate în montaj diferențial, se măsoară diferența de temperatură dintre probă și etalon și se înregistrează în funcție de temperatura blocului. Dacă la o anumită temperatură, în probă are loc un proces endoterm (topire, transformare de fază etc.) temperatura probei rămîne în urmă față de cea

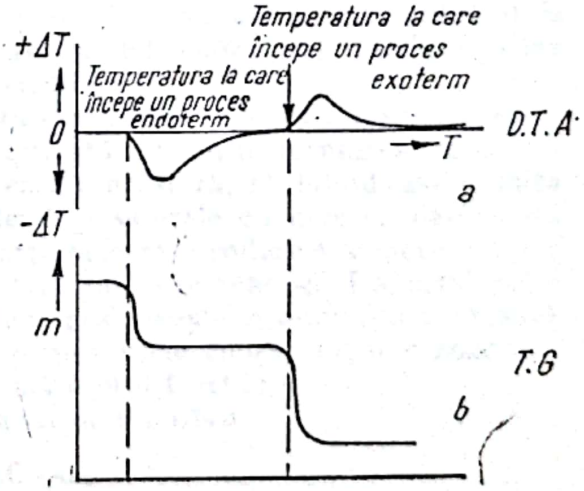


Fig. 6-41. Curba termodiferențială (a) și termogravimetrică (b) pentru un proces endoterm și unul exoterm.

Scanned with OKEN Scanner

a referinței ($\Delta T<0$). După terminarea procesului, temperatura probei crește pînă ce ajunge pe cea a substanței de referință ($\Delta T=0$). Într-un proces exoterm, temperatura probei o ia înainte, față de cea a referinței ($\Delta T>0$). Alura unei curbe *DTA* este redată în figura 6—41, *a*.

6.3.6.2. *Analiza termogravimetrică*

Se poate înregistra și pierderea de masă a probei în timpul încălzirii, dacă la anumite temperaturi unele componente volatile părăsesc sistemul.

Determinările se efectuează pe termobalanțe, la care de unul din brațele balanței este fixată o tijă de cuarț sau porțelan, pe care se așază un creuzet cu proba și peste care se așază un cuptor electric prevăzut cu dispozitiv de programare uniformă a creșterii de temperatură. Se reprezintă grafic variația de masă a probei în funcție de temperatura cuptorului, cînd se obține o curbă *TG* (vezi fig. 6-41, *b*).

În aparatele moderne (derivatografe) se combină cele două metode, termogravimetrică și termodiferențială, înregistrîndu-se și derivata curbei termogravimetrice (viteza pierderii masei substanței), cînd se obțin mult mai multe informații despre sistemul studiat.

Scanned with OKEN Scanner

7.

ECHILIBRUL CHIMIC

7.1. Considerații generale

În principiu problema echilibrului chimic poate fi abordată pe două căi: *cinetic*, cînd se face apel la viteze de reacție și la mecanisme de reacție de cele mai multe ori foarte complicate și *termodinamic*, cînd se studiază numai variația afinității chimice, fără se se țină cont de modul de desfășurare al reacției în timp.

Studiul termodinamic al echilibrului chimic își propune aflarea condițiilor, în care, într-un sistem care conține substanțe capabile să intre în reacție, nu se mai produce nici o transformare, sistemul găsindu-se într-un regim staționar.

Reacțiile pentru care afinitatea este negativă ($A < 10$ kcal) decurg practic total, în timp ce reacțiile cu afinități pozitive, ($A > 10$ kcal) practic nu se produc de la sine. Marea majoritate a reacțiilor chimice însă au afinități cuprinse între -10 kcal și $+10$ kcal. Ele se vor produce pînă la un moment dat, cînd o parte din substanțele inițiale au reacționat, atingîndu-se un regim staționar. Aceste reacții se numesc în mod uzual „reacții de echilibru".

Cele dintîi observații, referitoare la tendința de a reacționa a unor substanțe, datează din perioada alchimiei (Albertus Magnus 1250). Ele au fost exprimate prin așa-numita afinitate, înțelegînd prin aceasta înrudirea sau simpatia reciprocă a substanțelor. Această explicație a fost naivă și cu totul lipsită de temei științific. Sensul noțiunii de afinitate s-a modificat radical de-a lungul secolelor, devenind în zilele noastre elementul de bază în tratarea cantitativă a reacțiilor chimice, din punct de vedere termodinamic.

Rolul concentrației în desfășurarea reacțiilor chimice a fost semnalat la începutul secolului al XIX-lea de către Berthollet, care a dat totodată prima formulare clară a reacțiilor chimice reversibile.

Guldberg și Waage (1863) au fost primii care au remarcat natura dinamică a echilibrului chimic, caracterizată nu prin încetarea reacțiilor directe și opuse, ci prin egalizarea vitezelor acestora, stabilind așa-numita lege a acțiunii maselor. Conform acestei legi vitezele cu care se desfășoară reacția directă și cea opusă sînt proporționale cu produsele concentrațiilor reactanților, respectiv ale substanțelor rezultate din reacție. Raportul celor două produse de concentrații este constant și definește așa-numita constantă de echilibru K a reacției. Prin convenție produsele concentrațiilor substanțelor rezultate din reacție constituie numărătorul fracției.

Deci pentru cazul general al unei reacții de echilibru

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

rezultă

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \qquad (7-1)$$

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru K nu depinde de modificarea uneia sau alteia din concentraţiile reactanţilor sau produşilor de reacţie.

Marele merit al lucrării lui Guldberg şi Waage constă în constatarea că viteza reacţiilor chimice este influenţată în mare de 2 factori: concentraţia reactanţilor şi ceea ce s-ar putea numi „afinitate specifică" depinzînd de natura chimică a reactanţilor, de temperatură, condiţii de reacţie etc.

Paralel cu aceste concepţii mai mult cinetice, asupra echilibrului chimic, au apărut şi ideile legate de aspectul termodinamic. Astfel Thomson (1854) şi Berthelot (1867), pornind de la studii termochimice, au emis ideea că afinitatea reacţiilor chimice este măsurată de căldura de reacţie, producîndu-se totdeauna reacţia cea mai exotermă. Conform acestei concepţii, n-ar trebui să se producă în mod spontan reacţii endoterme şi nici reacţii reversibile.

Concepţia actuală asupra afinităţii chimice se datorează lui Helmholtz, Gibbs şi Van't Hoff, care au pus baza termodinamicii chimice moderne. După lucrările lor, afinitatea chimică este măsurată de variaţia entalpiei libere, respectiv a energiei libere. Atît G cît şi F fiind mărimi extensive, variaţia lor corespunde lucrului util maxim pe care-l poate efectua sistemul care reacţionează şi deci se pot desfăşura spontan numai reacţiile la care $\Delta G<0$ sau $\Delta F<0$. Cînd ΔG sau ΔF sînt pozitive, reacţia este imposibilă în sensul considerat, dar posibilă în sens invers. Trebuie menţionat însă că condiţia $\Delta G<0$ sau $\Delta F<0$ necesară pentru ca reacţia să decurgă spontan, nu spune nimic despre viteza cu care se produce procesul respectiv.

Atunci cînd $\Delta G=0$ sau $\Delta F=0$ afinitatea reacţiei este nulă şi sistemul se află în echilibru.

Din expresia afinităţii (5—180) se observă că ΔH poate fi o măsură a acesteia, numai dacă:

$$\Delta S=0 \text{ sau } T=0$$

Cu cît variaţia de entropie în reacţie sau temperatura sistemului tinde spre zero, cu atît ΔH exprimă mai exact pe ΔG şi deci evoluţia spontană a procesului.

7 2. Legea acţiunii maselor şi diferite moduri de exprimare a constantei de echilibru

Diferit de abordarea cinetică a echilibrului chimic, condiţia termodinamică de echilibru $dG=0$, nu face apel la vitezele de reacţie şi la mecanismul de cele mai multe ori complex, al reacţiei. Fie de exemplu reacţia de echilibru generală:

$$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$$

care decurge în fază gazoasă. Afinitatea va fi dată de condiţia:

$$A=G_{final}-G_{initial} \text{ sau } A=\mu_{final}-\mu_{initial} \qquad (7-2)$$

respectiv:

$$A=c\mu_C+d\mu_D-(a\mu_A+b\mu_B) \qquad (7-3)$$

Scanned with OKEN Scanner

În momentul echilibrului: $A=0$ și deci relația (7—3) devine:

$$c\mu_C+d\mu_D=a\mu_A+b\mu_B \qquad (7-4)$$

Ecuația (7—4) seamănă cu ecuația chimică, în care însă s-a înlocuit formula combinației chimice cu potențialul chimic. Condiția de echilibru se poate exprima și mai sintetic:

$$\Sigma n_i\mu_i=0 \qquad (7-5)$$

sau cu alte cuvinte, la echilibru, suma algebrică a potențialelor chimice ale reactanților și ale produșilor de reacție este nulă. Înlocuind valorile potențialelor chimice prin relațiile:

$$\mu_i=\mu_i^0+RT\ln P_i \qquad (7-6)$$

se obține din (7—3) după rearanjarea termenilor:

$$A=c\mu_C^0+d\mu_D^0-(a\mu_A^0+b\mu_B^0)+RT\ln\frac{P_C^c\cdot P_D^d}{P_A^a\cdot P_B^b} \qquad (7-7)$$

Potențialele normale depind prin definiție numai de temperatură, deoarece se referă la presiunea de 1 atm, în timp ce presiunile P_C, P_D, P_A și P_B reprezintă presiunile parțiale ale componenților.

La echilibru ($A=0$) și aceste presiuni nu mai pot fi oarecare ele fiind fixate de ecuația (7—7). Ținînd cont că diferența dintre suma potențialelor normale finale și inițiale este constantă, se poate scrie:

$$c\mu_C^0+d\mu_D^0-(a\mu_A^0+b\mu_B^0)=-RT\ln\frac{P_C^c\cdot P_D^d}{P_A^a\cdot P_B^b}=\Delta\mu_i^0 \qquad (7-8)$$

În consecință trebuie să fie constant și raportul presiunilor de sub logaritm:

$$\frac{P_C^c\cdot P_D^d}{P_A^a\cdot P_B^b}=K_P \qquad (7-9)$$

K_P reprezintă constanta de echilibru exprimată prin presiuni, iar legea (7—9) reprezintă legea acțiunii maselor sau legea echilibrului chimic.

Constanta K_P nu depinde de presiune, deoarece nici potențialele chimice normale μ_i^0 nu depind de presiune. Inlocuind relația (7—8) în expresia lui A (7—7) se obține:

$$A=-RT\ln K_P+RT\ln\frac{P_C^c\cdot P_D^d}{P_A^a\cdot P_B^b} \qquad (7-10)$$

Ecuația (7—10) se cunoaște sub denumirea de izotermă de reacție. Pentru presiuni normale ($P=1$ atm) ultimul termen devine nul și afinitatea normală devine:

$$A^\circ=-RT\ln K_P \qquad (7-11)$$

Relația (7—11) arată că constanta de echilibru K_P poate fi calculată pornind de la date termodinamice ($A^0=\Delta H^0-T\Delta S^0$).

Scanned with OKEN Scanner

Constanta de echilibru se poate exprima și în funcție de concentrațiile molare de echilibru C_i ale gazelor ținînd seama că:

$$p_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT \qquad (7-12)$$

Substituind acuma presiunile cu concentrații, constanta K_p devine:

$$K_P = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot (RT)^{\Delta n} = K_C (RT)^{\Delta n} \qquad (7-13)$$

unde prin Δn s-a notat variația numărului de moli în timpul reacției:

$$\Delta n = c + d - (a + b) \qquad (7-14)$$

Constanta de echilibru K_c este exprimată cu ajutorul concentrațiilor molare și diferă în general de K_p. Doar în cazul cînd $\Delta_n = 0$ și $K_c = K_p$. Constanta K_c se folosește de obicei în cazul echilibrelor în fază lichidă (reacții în soluție).

Constanta de echilibru mai poate fi exprimată și în funcție de fracțiile molare, cînd se înlocuiesc presiunile parțiale cu produsele:

$$p_i = X_i \cdot P \qquad (7-15)$$

atunci K_p devine:

$$K_p = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot P^{\Delta n} = K_x \cdot P^{\Delta n} \qquad (7-16)$$

Din relațiile (7—13) și (7—16) se observă că dacă $\Delta n = 0$ este valabilă egalitatea:

$$K_p = K_c = K_x \qquad (7-17)$$

condiție ce se realizează la echilibrele în sisteme condensate.

În cazul constantelor K_c și K_x, este indicat să se introducă pentru sistemele reale, în locul concentrațiilor și fracțiilor molare, activitățile reactanților:

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} = K_c \cdot \frac{f_C^c \cdot f_D^d}{f_A^a \cdot f_B^b} \qquad (7-18)$$

și

$$K = \frac{a_C^c \cdot a_D^d}{a_A^a \cdot a_B^b} = \frac{X_C^c \cdot X_D^d}{X_A^a \cdot X_B^b} \cdot \frac{\varphi_C^c \cdot \varphi_D^d}{\varphi_A^a \cdot \varphi_B^b} = K_x \cdot \frac{\varphi_C^c \cdot \varphi_D^d}{\varphi_A^a \cdot \varphi_B^b} \qquad (7-19)$$

Constanta de echilibru exprimată prin activități poartă numele de constantă termodinamică de echilibru și se notează cu K, fără nici un indice. Pentru aceeași reacție, în general valorile constantelor astfel exprimate (7—18) și (7—19) nu mai coincid, din cauza diferențelor dintre potențialele chimice de referință corespunzătoare, a reprezentînd în primul caz (5—203) activitatea practică și în al doilea caz (5—200) activitatea rațională.

Scanned with OKEN Scanner

7.3. Determinarea experimentală a echilibrului chimic

Pentru studierea experimentală a echilibrului chimic este necesară determinarea concentraţiilor sau presiunilor parţiale ale componenţilor sistemului. Această analiză a compoziţiei sistemului poate însă produce o oarecare perturbare a stării de echilibru. Din această cauză se folosesc cu predilecţie metode fizico-chimice, care nu perturbă starea de echilibru, cum sînt: absorbţia luminii, determinarea conductibilităţii electrice sau termice, rotirea planului de polarizare a luminii etc. prin care se determină compoziţia sistemului, fără a se extrage un component, sau o fază din sistem.

În cazul reacţiilor chimice lente, se pot aplica şi metode chimice, fără a se lua măsuri speciale de precauţie. Un exemplu îl prezintă reacţia de hidroliză a unui ester; cînd analiza stării de echilibru, se poate face prin titrarea cu hidroxid de sodiu, a acidului rezultat.

Cînd se studiază un echilibru la temperatură ridicată, analiza necesită răcirea sistemului. În aceste cazuri trebuie evitată evoluţia procesului în timpul răcirii, ceea ce se realizează prin îngheţarea echilibrului (răcirea bruscă a sistemului). În urma răcirii se atinge un regim de echilibru fals, avînd aceeaşi compoziţie ca şi sistemul iniţial, întrucît la temperaturi joase, evoluţia sistemului este foarte lentă.

Un exemplu îl constituie reacţia dintre azot şi oxigen, cu formare de oxid de azot (vezi figura 7—1):

$$N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$$

La temperaturi mai joase ($T < T_2$) reacţia de formare nu are loc, ci numai la temperaturi mai ridicate ($T > T_2$). Dacă sistemul se răceşte brusc ($T < T_1$) se atinge o stare de echilibru fals şi oxidul de azot este stabil indefinit. La temperaturi cuprinse între T_1 şi T_2 are loc descompunerea ireversibilă în N_2 şi O_2, iar la temperatura T_2, concentraţia de NO este practic zero.

O metodă care se pretează pentru analizarea sistemelor în fază gazoasă a fost propusă de L a n g m u i r. Ea utilizează un fir metalic încălzit electric, care trece prin vasul de reacţie. Dacă acest fir constituie totodată un catalizator pentru reacţia studiată, atunci pe suprafaţa lui se va stabili rapid echilibrul corespunzător temperaturii firului. Din cauza agitaţiei termice, moleculele produsului de reacţie sînt repede îndepărtate din preajma firului, producîndu-se astfel îngheţarea echilibrului la temperatura mai scăzută din restul vasului. Treptat ajung să treacă prin preajma firului, toate moleculele de gaz ale sistemului şi după un timp tot amestecul va avea compoziţia de echilibru corespunzătoare temperaturii firului. Echilibrul din vas fiind îngheţat la o temperatură mult mai joasă, se poate efectua analiza chimică a componenţilor.

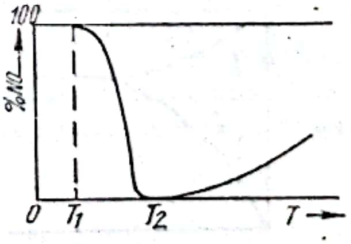


Fig. 7-1. Domeniile de echilibru şi fals echilibru ale sistemului $2NO \rightleftharpoons N_2 + O_2$.

7.4. Echilibrul chimic în sisteme omogene

7.4.1. Echilibrul chimic în sisteme omogene gazoase

După cum s-a văzut din expresia lui K_p, reacţiile chimice în fază gazoasă se pot produce fără variaţia numărului de moli de gaz ($\Delta n=0$) sau cu variaţia acestuia ($\Delta n\neq 0$).

Un exemplu pentru primul caz îl constituie reacţia hidrogenului cu iodul, studiată de Bodenstein (1897) şi Crist (1941):

$$H_2+I_2\rightleftharpoons 2HI$$

Se încălzeşte un amestec de a moli de hidrogen, cu b moli de iod şi se menţine la o temperatură T_1, pînă ce este atins echilibrul. Se răceşte brusc (pentru îngheţarea echilibrului) şi se analizează. Ca urmare a reacţiei au dispărut cîte X moli din fiecare component şi s-au realizat $2X$ moli din produsul de reacţie. Înlocuind în expresia lui K_p, respectiv K_c, concentraţiile de echilibru:

$$[H_2]=\frac{a-x}{v}\ ;\ [I_2]=\frac{b-x}{v}\ \text{şi}\ [HI]=\frac{2x}{v} \qquad (7-20)$$

rezultă:

$$K_p=K_x=\frac{(2x)^2}{(a-x)(b-x)}=\frac{4x^2}{(a-x)(b-x)} \qquad (7-21)$$

sau aranjînd după puterile lui x:

$$(K-4)x^2-(a+b)Kx+abK=0 \qquad (7-22)$$

respectiv:

$$2x=\frac{(a+b)\pm\sqrt{(a+b)^2-4ab(K-4)/K}}{(K-4)/K} \qquad (7-23)$$

Semnificaţie fizică are numai soluţia în care se ia radicalul cu semnul minus, adică soluţia la care $x<a$ respectiv $x<b$.

Bodenstein, cercetînd acest echilibru la temperatura de 450°C, a găsit pentru $K=50$. Variind în limite largi numărul de moli a, b şi x, pornind de la hidrogen şi iod, cît şi de la acid iodhidric pur, a găsit mereu aceeaşi stare finală cu circa 80% HI, 10% I_2 şi 10% H_2. În figura 7-2 este redată starea de echilibru a sistemului H_2+I_2 la 450°C.

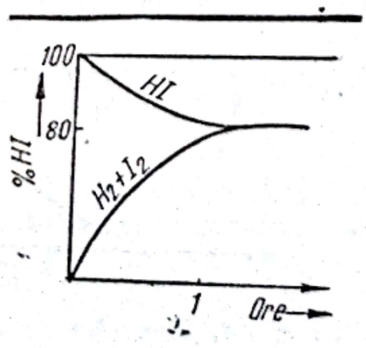


Fig. 7-2. Echilibrul de disociere termică la 450°C şi curba de formare a HI.

Exemple de reacţii cu variaţia numărului de moli, le constituie reacţiile de disociere. Într-un astfel de caz, echilibrul este dependent de presiunea totală.

Stark şi Bodenstein (1910) au studiat reacţia de disociere a iodului, urmărind variaţia presiunii totale:

$$I_2\rightleftharpoons 2I$$

Scanned with OKEN Scanner

În această reacție de disociere, variația numărului de moli este $\Delta n=1$. La temperaturi joase, cînd echilibrul este complet deplasat spre stînga, masa moleculară a amestecului este: $m=254$, iar la temperaturi de peste 3000°C: $m=127$, adică egală cu masa atomică a iodului. Pentru temperaturi intermediare, se obțin mase moleculare aparente, intermediare.

Reacția de disociere termică este caracterizată prin gradul de disociere α, definit ca raportul dintre numărul moleculelor disociate și numărul total de molecule: $\alpha=N_d/N_t$, valorile lui fiind cuprinse între 0 și 1.

Bodenstein a determinat masa moleculară aparentă a iodului, găsind la 842°C, $m=231$ și la 1027°C, $m=212$ (în condiții normale). Ținînd cont de ecuația de disociere a iodului, rezultă pentru numărul total de moli din amestec:

$$n_t=2\alpha n_0+(1-\alpha)n_0=(1+\alpha)n_0 \qquad (7-24)$$

sau pentru $n_0=1$ rezultă:

$$n_t=1+\alpha=n \qquad (7-25)$$

unde s-a notat cu n_0, numărul inițial de moli de iod molecular. Dacă molecula de I_2 are masa molară $M=254$, iar după disociere masa molară aparentă este $\bar{m}$ (o medie între cea a moleculelor nedisociate și a atomilor de iod), legătura dintre acestea va fi:

$$M=(1+\alpha)\bar{m} \text{ respectiv } \alpha=\frac{M-\bar{m}}{\bar{m}} \qquad (7-26)$$

Înlocuind în relația (7—26) valorile găsite experimental se obține:

$$\alpha_{842°C}=\frac{254-231}{231}=0{,}1 \text{ și } \alpha_{1027°C}=\frac{254-212}{212}=0{,}19$$

Cunoscînd acum gradul de disociere α, se pot calcula concentrațiile de echilibru pentru I_2 și I, respectiv constanta de echilibru K_C:

$$[I_2]=\frac{(1-\alpha)n_0}{V} \quad (7-27) \text{ și } [I]=\frac{2\alpha n_0}{V} \qquad (7-28)$$

$$K_C=\frac{4\alpha^2 n_0}{(1-\alpha)V}=\frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)V_0} \qquad (7-29)$$

Cu V_0 s-a notat volumul care conține un mol de substanță:

$$V_0=\frac{V}{n_0} \qquad (7-30)$$

V_0 este egal cu V dacă n_0 are valoare unitară.

Pentru a calcula constanta K_p trebuie cunoscute presiunile parțiale de echilibru ale iodului molecular și atomic. Experimental se determină însă presiunea totală: $P=P_{I_2}+P_I$. Presiunile parțiale se exprimă prin presiunea totală:

$$P_{I_2}=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\,P \text{ și } P_I=\frac{2\alpha}{1+\alpha}\,P \text{ iar}$$

$$K_p=\frac{P_I^2}{P_{I_2}}=\frac{4\alpha^2P^2}{(1+\alpha)\,(1-\alpha)P}=\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\,P \qquad (7-31)$$

Scanned with OKEN Scanner

Deoarece s-a văzut că $K_p = K_c \cdot RT^{\Delta n}$ iar $\Delta n = 1$ și $n = 1+\alpha$, dacă $n_0 = 1$ pornind de la relația (7—29) și înlocuind (7—24) se obține:

$$K_C = \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} \frac{1}{V} = \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} \frac{P}{RT} = \frac{K_p}{RT} \qquad (7-32)$$

Întrucît K_p este constant la o anumită temperatură, variațiile presiunii P și ale gradului de disociere α se contrabalansează.

Echilibrul de disociere termică a apei a fost studiat de Sainte Claire Deville (1858):

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$$

Lucrînd cu 2 moli de apă, rămîn nedisociați $2(1-\alpha)$ moli și rezultă 2α moli de hidrogen și α moli de oxigen. La echilibru, numărul total de moli va fi:

$$n = 2(1-\alpha) + 2\alpha + \alpha = 2 + \alpha$$

Ținînd cont de presiunile parțiale:

$$P_{H_2O} = \frac{2(1-\alpha)}{2+\alpha} P; \quad P_{H_2} = \frac{2\alpha}{2+\alpha} P \text{ și } P_{O_2} = \frac{\alpha}{2+\alpha} P \qquad (7-33)$$

rezultă:

$$K_p = \frac{P_{H_2}^2 P_{O_2}}{P_{H_2O}^2} = \frac{\alpha^3}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)} P \qquad (7-34)$$

Din constanta de echilibru, se poate calcula temperatura maximă a flăcării; pentru reacția de ardere a hidrogenului în oxigen, găsindu-se 3150°C, respectiv în aer 2130°C. Temperaturile reale sînt mai joase deoarece intervine disocierea moleculelor de hidrogen și oxigen în atomi, care consumă o parte din căldura eliberată.

Alt exemplu de reacție însoțită de variația numărului de moli, este sinteza amoniacului ($\Delta n < 0$) studiată de către Haber (1905—1915):

$$N_2 + 2H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 \text{ cu } K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{H_2}^3 \cdot P_{N_2}} \qquad (7-35)$$

Se ține cont că presiunea totală este dată de suma presiunilor parțiale:

$$P = P_{H_2} + P_{N_2} + P_{NH_3} \text{ sau } 1 = \frac{P_{H_2}}{P} + \frac{P_{N_2}}{P} + \frac{P_{NH_3}}{P} = X_{H_2} + X_{N_2} + X_{NH_3} \qquad (7-36)$$

unde s-a notat cu X_i fracția molară a diferiților componenți. Dacă se are în vedere că presiunea de echilibru a hidrogenului trebuie să fie de trei ori mai mare decît a azotului, se pot înlocui fracțiile molare ale hidrogenului și azotului, prin cea a amoniacului (X):

$$X_{H_2} = \frac{3}{4}(1-X) \text{ și } X_{N_2} = \frac{1}{4}(1-X) \qquad (7-37)$$

Iar constanta K_p devine:

$$K_p = \frac{X^2 \cdot P^2}{\frac{3^3(1-X)^3}{4^3} P^3 \frac{(1-X)}{4} P} = \frac{4^4 X^2}{3^3 (1-X)^4 P^2} \qquad (7-38)$$

Scanned with OKEN Scanner

Analizînd amestecul de reacţie la diferite temperaturi şi presiuni, H a b e r a stabilit condiţiile optime pentru sinteza tehnică a amoniacului.

Ca exemplu de reacţie cu $\Delta n > 0$ se poate cita formarea acetilenei din gaz metan:

$$2CH_4 \rightleftharpoons C_2H_2 + 3H_2$$

Valoarea constantei de echilibru se poate calcula termodinamic din afinitatea normală a reacţiei:

$$A^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln K_p$$

de unde:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{4{,}576 \cdot T} + \frac{\Delta S^0}{4{,}576} = -\frac{A}{4{,}576 \cdot T} \qquad (7-39)$$

Cum la temperatura de 25°C:

$$A^0_{298} = 74325 \text{ cal}$$

rezultă:

$$-\lg K_p = \frac{74325}{4{,}576 \cdot 298} = 54{,}2 \quad \text{şi} \quad K_p = \frac{P_{C_2H_2} \cdot P^3_{H_2}}{P^2_{CH_4}} = 10^{-54{,}2}$$

Dacă se ia $P_{CH_4} = 1$ atm:

$$K_p = P_{C_2H_2} \cdot (3P_{C_2H_2})^3 = 10^{-54{,}2} = 27P^4_{C_2H_2}$$

$$\text{de unde } P_{C_2H_2} = \sqrt[4]{\frac{10^{-54{,}2}}{27}} = \frac{2{,}8}{2{,}2}\ 10^{-14} \text{ atm.}$$

În concluzie reacţia nu este posibilă la temperatură obişnuită. La temperatura de 1400°C afinitatea $A^0 = 0$ şi deci: $-\lg K_p = 0$ de unde $K_p = 1$, iar

$$P_{C_2H_2} = \sqrt[4]{\frac{1}{27}} = \frac{1}{2{,}2} = 0{,}45 \text{ atm.}$$

Presiunea parţială a C_2H_2 în echilibru cu gazul metan la 1 atm, este la 1400°C aproape 0,5 atm, ceea ce arată că proporţia de acetilenă în aceste condiţii fiind suficient de mare, procedeul poate fi utilizat industrial.

7.4.1.1. *Combinarea echilibrelor în sisteme gazoase omogene*

În unele sisteme aflate în echilibru chimic, pot avea loc simultan două sau mai multe reacţii reversibile, în care se găsesc angajaţi unii reactanţi sau produşi de reacţie comuni.

Un exemplu îl constituie reacţia dintre hidrogen şi bioxid de carbon la temperatură ridicată:

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \text{ cu } K_{p_1} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \qquad (7-40)$$

Scanned with OKEN Scanner

În afara reacției considerate, se produc în sistem și alte două procese la temperaturi ridicate:

$$2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2 \text{ și } 2CO_2 \rightleftharpoons 2CO + O_2$$

cu $K_{p_2} = \frac{P^2_{H_2} \cdot P_{O_2}}{P^2_{H_2O}}$ (7—41) și $K_{p_3} = \frac{P^2_{CO} \cdot P_{O_2}}{P^2_{CO_2}}$ (7—42)

Cînd s-a atins starea de echilibru, coexistă cele trei echilibre și presiunile parțiale ale componenților trebuie să se stabilească astfel, încît constantele de echilibru în amestec să fie aceleași ca și în sistemele separate. Echilibrul se stabilește astfel încît concentrația (presiunea parțială) oxigenului în echilibrele 2 și 3 să fie identică:

$$P_{O_2} = \frac{K_{P_2} \cdot P^2_{H_2O}}{P^2_{H_2}} = \frac{K_{P_3} \cdot P^2_{CO_2}}{P^2_{CO}} \qquad (7—43)$$

de unde urmează imediat legătura între cele trei constante de echilibru:

$$\frac{P^2_{CO} \cdot P^2_{H_2O}}{P^2_{CO_2} \cdot P^2_{H_2}} = \frac{K_{p_2}}{K_{p_3}} = K^2_{p_1} \text{ și } K_{p_1} = \sqrt{\frac{K_{p_2}}{K_{p_3}}} \qquad (7—44)$$

Interdependența echilibrelor este deosebit de utilă pentru studiul echilibrelor, deoarece în multe cazuri relațiile care se pot stabili între diversele constante de echilibru permit calcularea unor constante de echilibru care nu se pot obține cu o precizie satisfăcătoare prin măsurători directe.

Alt exemplu interesant îl reprezintă prepararea clorului după Deacon prin oxidarea acidului clorhidric la temperatură ridicată:

$$4\,HCl + O_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O + 2\,Cl_2$$

Această reacție se poate considera ca o combinare a echilibrelor:

$$O_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons 2\,H_2O \text{ și } Cl_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HCl$$

cu

$$K_{p_1} = \frac{P^2_{H_2O} \cdot P^2_{Cl_2}}{P^4_{HCl} \cdot P_{O_2}} : K_{p_2} = \frac{P^2_{H_2O}}{P^2_{H_2} \cdot P_{O_2}} : K_{p_3} = \frac{P^2_{HCl}}{P_{H_2} \cdot P_{Cl_2}}$$

Făcînd înlocuirile corespunzătoare, se obține:

$$K_{p_1} = \frac{K_{p_2}}{K^2_{p_3}} \qquad (7—45)$$

7.4.2. Echilibre în sisteme omogene lichide

În cazul reacțiilor de echilibru care se desfășoară în sisteme omogene lichide, constanta de echilibru, pentru sistemele qvasi ideale, se exprimă cu ajutorul concentrațiilor (molare sau molale) și cu ajutorul fracțiilor molare. Pentru sistemele neideale se recurge la exprimarea constantelor de echilibru cu ajutorul activităților (utilizînd fie activitatea practică $a_i = f_i c_i$, fie cea

rațională $a_i = \varphi_i x_i$). După cum s-a arătat K_x și K_c respectiv K nu sînt identice, din cauza valorilor diferite ale potențialelor chimice de referință. În soluții foarte diluate și în care solventul nu reacționează cu substanța dizolvată, se poate considera îndeplinită condiția:

$$b_i \simeq C_i = X_i \frac{1000}{M_1} \quad (7-46) \quad \text{și} \quad K_b \simeq K_c \qquad (7-47)$$

Un exemplu de echilibru omogen în fază lichidă îl constituie reacția de esterificare dintre un acid și un alcool:

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

Această reacție a fost studiată de Berthellot (1862) și Guldberg și Waage (1864).

Dacă se introduc în sistem a moli de acid și b moli de alcool, iar la echilibru rezultă X moli de ester și X moli de apă rămîn necombinați $a-x$ moli de acid și $b-x$ moli de alcool. Constanta de echilibru va fi:

$$K = \frac{[CH_3COOC_2H_5]\,[H_2O]}{[CH_3COOH]\,[C_2H_5OH]} = \frac{X^2}{(a-x)\,(b-x)} \qquad (7-48)$$

sau dezvoltînd expresia după puterile lui X, se obține:

$$(K-1)X^2 - K(a+b)X + Kab = 0 \qquad (7-49)$$

respectiv: $$X = \frac{(a+b) \pm \sqrt{(a+b)^2 - 4ab(K-1)/K}}{2(K-1)/K} \qquad (7-50)$$

Din tabelul 7—1 se vede că la cantități echimolare de acid și alcool rămîne netransformată la echilibru, o treime din concentrația de acid, respectiv alcool. Dacă se mărește una din concentrații se poate transforma aproape total partenerul de reacție în ester. Rezultatele din ultima coloană s-au calculat luînd $K=4$. Acordul între valorile calculate și cele experimentale este foarte bun, abaterile care apar se datoresc comportării neideale a sistemului.

Echilibrele care se stabilesc în solvenți lichizi pot fi asimilate cu echilibrele gazoase cărora li s-a adăugat un gaz inert la presiune constantă. Dacă reacția se produce fără o variație a numărului de moli ($\Delta_n = 0$), ca în cazul esterificării, solventul influențează puternic concentrațiile reactanților (și astfel constanta de echilibru), numai dacă este participant la reacție.

Esterificarea acidului acetic TABELUL 7–1

moli acid	moli alcool	K	moli eter determinat	moli eter calculat
1	0,18	3,0	0,171	0,171
1	0,50	3,4	0,414	0,423
1	1,00	4,0	0,667	0,667
1	2,00	4,6	0,858	0,850
1	8,00	3,9	0,966	0,970

Scanned with OKEN Scanner

7.5. Deplasarea echilibrului cu temperatura, presiunea și alți factori

Ca și în cazul altor echilibre, influența temperaturii și presiunii este prevăzută calitativ de principiul lui Le Châtelier. Creșterea de temperatură favorizează reacțiile endoterme, iar creșterea presiunii, pe cele care sînt însoțite de micșorarea volumului. Reacția de sinteză a amoniacului fiind exotermă:

$$3\,H_2+N_2\rightleftharpoons 2\,NH_3,\quad \Delta H=-22{,}08\ \text{kcal}$$

va fi retrogradată de creșterea temperaturii, în timp ce reacția puternic endotermă de obținere a acetilenei din gaz metan:

$$2\,CH_4\rightleftharpoons C_2H_2+3\,H_2,\quad \Delta H=90{,}0\ \text{kcal}$$

va fi favorizată de creșterea temperaturii.

Presiunea va influența prima reacție în mod favorabil, deplasînd echilibrul spre dreapta (formarea amoniacului) deoarece în acest sens are loc micșorarea volumului ($\Delta n=-2$). A doua reacție este influențată în mod defavorabil de creșterea presiunii echilibrul fiind deplasat spre stînga (reformarea metanului), în sensul în care are loc scăderea volumului ($\Delta n=2$). De aceea sinteza amoniacului se realizează sub presiuni mari și temperaturi relativ joase, în timp ce obținerea acetilenei are loc prin trecerea gazului metan la presiune obișnuită printr-un arc electric la $\sim 1500°C$.

7.5.1. Influența temperaturii asupra echilibrului chimic

Relația funcțională, care exprimă legătura dintre constanta de echilibru și variația de temperatură, se obține pornind de la expresia afinității normale (7—10) în izoterma de reacție.

În cazul reacțiilor în fază gazoasă, cînd gazele se apropie de comportarea ideală, constanta de echilibru se exprimă prin K_p. În cazul general al sistemelor neideale, constanta de echilibru se exprimă prin activitățile componenților la echilibru.

Pentru a urmări deplasarea echilibrului cu temperatura se înlocuiește afinitatea normală (7—11) în ecuația lui Gibbs-Helmholtz

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{A^0}{T}\right)=-\frac{\Delta H}{T^2}\ \text{obținîndu-se}\ \frac{d\ln K_p}{dT}=\frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (7-51)$$

Ecuația (7—51) se numește izobara de reacție a lui Van't Hoff. Analizînd această ecuație, se constată în perfectă concordanță cu principiul lui Le Châtelier, că dacă reacția este endotermă ($\Delta H>0$) constanta de echilibru crește cu creșterea temperaturii și scade cu creșterea temperaturii, în cazul reacțiilor exoterme ($\Delta H<0$). Izobara de reacție prezintă o analogie perfectă cu ecuația lui Clausius-Clapeyron, care de fapt reprezintă un caz particular al ei.

În cazul reacțiilor care se petrec la volum constant, este mai potrivit să se folosească K_c în loc de K_p.

Din ecuația (7—13) rezultă prin logaritmare:

$$\ln K_p=\ln K_c+\Delta n\ln R+\Delta n\ln T \qquad (7-52)$$

Scanned with OKEN Scanner

Derivînd relaţia (7—52) în raport cu temperatura se obţine:

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{d \ln K_c}{dT} + \frac{\Delta n}{T} \qquad (7-53)$$

Înlocuind expresia (7—53) în ecuaţia izobarei (7—51) se obţine:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta n}{T} \quad \text{sau} \quad \frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} - \frac{\Delta nRT}{RT^2} \qquad (7-54)$$

dar ştiind că $\Delta H - \Delta nRT = \Delta H - p\Delta v = \Delta U$

se obţine:

$$\frac{d \ln K_c}{dT} = \frac{\Delta U}{RT^2} \qquad (7-56)$$

Ecuaţia (7—56) se numeşte izocora de reacţie a lui v a n' t H o f f, care exprimă variaţia constantei K_c în funcţie de temperatură.

Dacă se scriu ecuaţiile (7—51) şi (7—56) într-o formă modificată:

$$\frac{d \ln K}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H}{R} \qquad (7-57)$$

se observă că reprezentarea grafică a lui K în funcţie de $\frac{1}{T}$ duce la o curbă cu panta $-\Delta H/R$. Dacă ΔH rămîne constant în intervalul de temperatură ales, se obţine o dreaptă cu panta negativă (figura 7-3).

Pentru a putea fi folosite în calculele termodinamice, ecuaţiile lui v a n' t H o f f (7—51) şi (7—56) trebuie integrate (fie între două temperaturi T_1 şi T_2, fie în mod nedefinit).

Dacă se consideră în primă aproximaţie ΔH constant se obţine:

$$\ln K = \text{const.} - \frac{\Delta H}{RT} \qquad (7-58)$$

respectiv:

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H}{R}\left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right] \qquad (7-59)$$

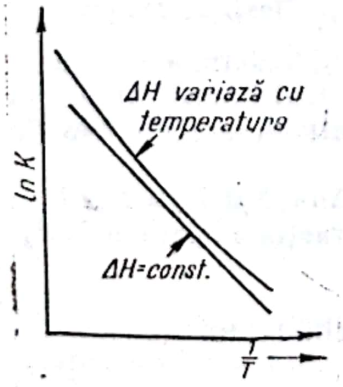


Fig. 7-3. Variaţia constantei de echilibru K în funcţie de 1/T.

Dacă ΔH variază cu temperatura, se face apel la ecuaţia lui Kirchoff, exprimîndu-se dependenţa de temperatură a lui ΔH prin polinoame în T.

Constanta de integrare din ecuaţia (7—58) se poate determina, dacă se cunoaşte valoarea constantei K la o temperatură dată.

În modul cel mai simplu, se poate afla K la diferite temperaturi, din afinitatea normală, al cărui calcul cu ajutorul entropiilor a fost dat de Ulich (capitolul 5.5.1.).

Scanned with OKEN Scanner

7.5.2. Influenţa presiunii asupra echilibrului chimic

Valorile constantelor de echilibru K_p şi K_c nu sînt influenţate de presiune, dacă reactanţii şi produşii de reacţie manifestă un comportament perfect astfel că influenţa presiunii asupra echilibrului chimic se poate urmări numai prin intermediul lui K.

Modul cum este influenţat K_x de presiune, avînd drept condiţie constanţa lui K_p, se poate vedea dacă se logaritmează şi se derivează în raport cu P, expresia (7—16):

$$\ln K_x = \ln K_p - \Delta n \ln P \quad (7-60) \text{ şi } \left(\frac{\mathrm{d} \ln K_x}{\mathrm{d}P}\right)_T = -\frac{\Delta n}{P} = -\frac{\Delta V}{RT} \qquad (7-61)$$

Din relaţia (7—61) se vede că dacă $\Delta n = 0$, K_x nu depinde de presiune. Dacă $\Delta n \neq 0$, distingem două cazuri şi anume cînd $\Delta n > 0$, adică reacţia are loc cu mărirea numărului de moli, K_x va scădea cu creşterea presiunii, iar cînd $\Delta n < 0$, K_x creşte odată cu creşterea presiunii.

Un exemplu pentru primul caz îl reprezintă reacţiile de disociere, ca de exemplu:

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2\,NO_2$$

pentru care:

$$K_p = \frac{X^2_{NO_2}}{X_{N_2O_4}} P = K_x P \qquad (7-62)$$

Cum K_p rămîne constant (la temperatură constantă) se vede că K_x scade cînd presiunea creşte şi invers. Cum K_x se poate exprima prin intermediul gradului de disociere α, se poate găsi o relaţie între acesta din urmă şi presiunea P.

Dacă numărul de moli după disociere este $1+\alpha = 1-\alpha+2\alpha$

$$K_p = \frac{(2\alpha)^2 P}{(1+\alpha)^2} : \frac{1-\alpha}{1+\alpha} = \frac{4\alpha^2 P}{1-\alpha^2} \qquad (7-63)$$

Dacă $\alpha \ll 1$, se poate neglija α^2 la numitor şi:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_p}{4P}} \qquad (7-64)$$

adică gradul de disociere variază proporţional cu $P^{-\frac{1}{2}}$.

În cazul obţinerii acetilenei din gaz metan ($\Delta n = 2$), reacţia de formare este retrogradată de creşterea presiunii, de aceea procedeul industrial constă în trecerea gazului metan la presiunea obişnuită printr-un arc electric (la 1500°C).

În reacţia de obţinere a amoniacului din elemente, $\Delta n < 0$ şi $K_p = K_x \cdot P^{-2}$, de aceea cu creşterea presiunii va creşte K_x şi deci fracţia molară a NH_3.

7.5.3. Influenţa gazului inert asupra echilibrului

Prezenţa unui gaz inert nu influenţează compoziţia de echilibru în cazul reacţiilor pentru care $\Delta n = 0$. În cazul reacţiilor cu $\Delta n \neq 0$ gazul inert influenţează însă compoziţia de echilibru, prin influenţa sa asupra presiunii totale.

Scanned with OKEN Scanner

În cazul reacției de oxidare a bioxidului de sulf cu oxigen:

$$2\,SO_2+O_2\rightleftharpoons 2\,SO_3$$

deoarece $\Delta n=-1$ se poate scrie pentru constanta de echilibru:

$$K_p=K_x\cdot P^{-1} \qquad (7-65)$$

Dacă amestecul de reacție inițial conține a mol SO_2, b moli O_2 și c moli gaz inert (de exemplu N_2, deoarece reacția de oxidare se face cu aer și nu cu oxigen pur), se presupune că la echilibru s-au format $2y$ moli de SO_3, atunci fracțiile molare de echilibru vor fi:

$$X_{SO_2}=\frac{a-2y}{n};\quad X_{O_2}=\frac{b-y}{n}\quad \text{și}\quad X_{SO_3}=\frac{2y}{n} \qquad (7-66)$$

unde prin n, s-a notat numărul total de moli la echilibru:

$$n=a+b+c-y \qquad (7-67)$$

iar

$$K_x=K_p\cdot P=\frac{\left(\frac{2y}{n}\right)^2}{\left(\frac{a-2y}{n}\right)^2\left(\frac{b-y}{n}\right)}=\frac{4ny^2}{(a-2y)^2\,(b-y)} \qquad (7-68)$$

Pentru raportul fracțiilor molare se obține:

$$\frac{X_{SO_3}}{X_{SO_2}}=\frac{2y}{a-2y}=\sqrt{K_p\frac{b-y}{n}\cdot P} \qquad (7-69)$$

iar pentru numărul de moli la echilibru:

$$\frac{n_{SO_3}}{n_{SO_2}}=K_p^{1/2}\cdot\left(\frac{n_{O_2}}{n}P\right)^{1/2} \qquad (7-70)$$

Sînt trei cazuri posibile:

— Dacă se comprimă sistemul fără aport de gaz inert (n fiind deci constant) mărirea lui P mărește raportul n_{SO_3}/n_{SO_2};

— Dacă se adaugă un gaz inert, la volum constant, n și P se schimbă în același raport și deci raportul n_{SO_3}/n_{SO_2} nu se modifică;

— Dacă se introduce în sistem un gaz inert la P=constant, n crește și de aceea raportul n_{SO_3}/n_{SO_2} scade, diluarea cu gaz inert are ca urmare o reducere a gradului de transformare.

7.6. Echilibrul chimic eterogen

Dacă participanții la o reacție chimică se găsesc în faze diferite, vorbim despre o reacție eterogenă, iar echilibrul chimic se numește eterogen. Relația de bază a echilibrului chimic ($\Delta G=0$) nu prezintă nici o limitare, referitoare la starea fizică a componenților, aplicîndu-se la fel de bine și sistemelor eterogene, nu numai celor omogene. În expresia constantei de echilibru K, vor

Scanned with OKEN Scanner

apărea numai presiunile parțiale ale partenerilor gazoși, ceilalți parteneri fiind exprimați prin activități. Deseori se întîmplă ca anumiți reactanți din sistemul eterogen să constituie faze pure, cum sînt în cazul disocierii carbonatului de calciu, $CaCO_3$ și CaO. Potențialele lor chimice, aceleași în toate fazele în care sînt prezente, vor fi deci egale cu cele ale constituenților puri (activitatea lor fiind 1) și deci nu vor apărea în expresia constantei de echilibru, care are o formă simplificată față de sistemele omogene.

Pentru reacția amintită de disociere a carbonatului de calciu:

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2$$

se poate scrie:

$$K_p = p_{CO_2} \tag{7-71}$$

Reacția eterogenă se mai poate considera ca avînd loc în faza omogenă gazoasă, deci:

$$K_p = \frac{P_{CaO} \cdot P_{CO_2}}{P_{CaCO_3}} \tag{7-72}$$

unde P_{CaO} și P_{CaCO_3} reprezintă presiunile parțiale de echilibru în faza gazoasă a CaO și $CaCO_3$. Cum vaporii de CaO și $CaCO_3$ se găsesc în echilibru cu corpurile solide respective, presiunile lor de echilibru vor fi egale cu tensiunile de vapori la temperatura respectivă. Acestea fiind însă mici, constante și independente de cantitatea de solid prezent în sistem, se înglobează în constanta de echilibru. În mod riguros însă, tensiunile de vapori ale fazelor solide sînt constante numai dacă pe lîngă temperatură, este constantă și presiunea totală. Experiența arată însă că cu excepția unor presiuni extrem de mari, efectul presiunii este neglijabil și, prin urmare, constanta de echilibru exprimată numai prin presiunile de echilibru ale partenerilor gazoși, poate fi considerată independentă de presiune. La temperatură constantă, se poate scrie pentru izoterma de disociere:

$$A^0 = \Delta G^0 = -RT \ln P_{CO_2} \tag{7-73}$$

Afinitatea normală se află din căldura și entropia de reacție:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = -RT \ln P_{CO_2} \tag{7-74}$$

din care se poate calcula presiunea de echilibru după relația:

$$\ln P_{CO_2} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{7-75}$$

sau trecînd la logaritmi zecimali:

$$\log P_{CO_2} = \frac{\Delta S^0}{2{,}3 \cdot R} - \frac{\Delta H^0}{2{,}3 \cdot RT} \tag{7-76}$$

Descompunerea carbonaților se aseamănă foarte mult cu procesul de sublimare sau vaporizare. Ca și în cazul acestor fenomene, atîta timp cît presiunea exterioară este mai mare decît cea de echilibru, carbonații sînt stabili. Cînd presiunea de echilibru devine mai mare decît cea exterioară, se produce descompunerea (disocierea) carbonatului. Din această cauză presiunea de echilibru se numește presiune de disociere sau de descompunere.

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea de disociere crește cu temperatura după o lege de tip Clausius-Clapeyron. Pentru a provoca disocierea termică a unui carbonat la presiune normală, trebuie ridicată temperatura pînă ce presiunea de descompunere egalează presiunea atmosferică. Procesul are loc în cuptoarele de ars piatra de var.

Studiul disocierii termice a carbonaților metalelor bivalente ($Me^{II}CO_3$) a dus la stabilirea unei reguli empirice, care se enunță astfel: cu cît cantitatea de căldură necesară procesului de disociere este mai mare, cu atît presiunea de disociere a carbonatului este mai coborîtă și deci va crește temperatura lui de disociere.

Temperatura de descompunere a unor amestecuri de carbonați va fi mai coborîtă decît a componenților puri, deoarece într-un astfel de caz, suma presiunilor de descompunere trebuie să egaleze presiunea atmosferică și deci presiunea de descompunere a fiecărui component va fi mai mică decît cea atmosferică.

Alt exemplu de echilibru eterogen îl constituie reacția lui Boudouard:

$$C+CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO \quad \Delta H=+52\ \text{kcal}; \quad K_p=\frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}} \qquad (7-77)$$

care poate fi considerat ca un echilibru combinat din reacțiile:

$$CO_2 \rightleftharpoons C+O_2 \quad \Delta H=+94\ \text{kcal}; \quad K_{p_1}=\frac{P_{O_2}}{P_{CO_2}} \qquad (7-78)$$

și

$$2\,CO_2 \rightleftharpoons 2\,CO+O_2 \quad \Delta H=2\cdot 67{,}6\ \text{kcal}; \quad K_{p_2}=\frac{P^2_{CO}\cdot P_{O_2}}{P^2_{CO_2}} \qquad (7-79)$$

Prin împărțire membru cu membru rezultă (7—77):

$$K_p=\frac{K_{p_2}}{K_{p_1}}=\frac{P^2_{CO}}{P_{CO_2}}$$

La temperaturi joase echilibrul este deplasat spre stînga, iar la temperaturi înalte spre dreapta cum se vede din tabelul 7-2.

Echilibrul termic în sistemul CO_2/CO. TABELUL 7–2

t°C	CO_2%	CO%
450	98	2
600	77	23
700	42,3	57,7
800	6,0	94,0
1000	0,7	99,3

Scanned with OKEN Scanner

Alt echilibru de mare importanță practică este cel de reducere a oxizilor de fier cu carbon în cuptorul înalt.

a) $3\,Fe+4\,CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4+4\,CO$ la temperaturi $T<570°C$

$$K_p=\frac{P_{CO}^4}{P_{CO_2}^4} \text{ respectiv } \frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}=\text{constant} \quad (7-80) \quad \Delta H_T^0=+3{,}4 \text{ kcal}$$

b) $Fe+CO_2 \rightleftharpoons FeO+CO \quad \Delta H_T^0=+4{,}3$ kcal

c) $3\,FeO+CO_2 \rightleftharpoons Fe_3O_4+CO$ la temperaturi $T>570°C$

$$K_p=\frac{P_{CO}}{P_{CO_2}}; \quad \Delta H_T^0=-6{,}4 \text{ kcal}$$

Dintre aceste echilibre se observă că primele două sînt endoterme și numai ultimul este exoterm (respectiv reacția inversă este endotermă).

Dacă se combină echilibrul de reducere a fierului (7—80) cu echilibrul Boudouard (7—79) se obține:

$$K_p=\frac{K_B}{K_{Fe}}=P_{CO} \qquad (7-81)$$

Relația (7—81) arată că toate încercările de a reduce conținutul de oxid de carbon al gazelor care părăsesc cuptorul înalt, prin mărirea înălțimii cuptorului, sînt sortite eșecului.

Aceste considerații pot fi demonstrate, făcînd calculul constantei de echilibru, din entalpiile de formare standard și entropiile standard, în aproximația lui Uhlich:

$$\Delta G=-RT \ln K \simeq A^0=\Delta H^0-P\Delta S^0 \qquad (7-82)$$

Astfel pentru reacția:

$$C+O_2 \rightleftharpoons CO_2 \quad \Delta H^0=-94 \text{ kcal}$$

și

$$\Delta S^0=(51-1{,}36-49) \text{ cal/grd}=0{,}64 \text{ cal/grd}$$

Se constată că afinitatea normală a acestei reacții este practic independentă de temperatură (ΔS^0 fiind neglijabil). Pentru reacția

$$2\,C+O_2 \rightleftharpoons 2\,CO \quad \Delta H^0=-52{,}8 \text{ kcal}$$

și

$$\Delta S^0=(2\cdot 47{,}3-2\cdot 1{,}36-49)=43 \text{ cal/grd}$$

Deci afinitatea normală a acestei reacții crește rapid (în valoare absolută, devenind mai negativă) cu creșterea temperaturii.

Cum în general entropiile substanțelor în stare condensată au valori mici, afinitatea reacțiilor în stare condensată diferă puțin de valoarea lui ΔH^0, fiind determinată în primul rînd de entalpiile de formare. Doar în cazul gazelor, entropiile au valori mari și contribuția termenului $T\Delta S^0$ poate deveni decisivă pentru sensul de desfășurare a reacției chimice.

Deoarece la formarea unor oxizi nevolatili din elemente (aflate în stare condensată) și oxigen gazos, dispare în urma reacției faza gazoasă, termenul

Scanned with OKEN Scanner

entropic va fi în general negativ ($\Delta S^0 < 0$) şi afinitatea acestor reacţii scade (în valoare absolută, devenind mai puţin negativă) odată cu creşterea temperaturii.

În figura 7-4 este redată variaţia afinităţii normale pentru formarea unor oxizi, în funcţie de temperatură. Se observă că pentru formarea CO_2, conform cazului discutat, afinitatea este aproximativ constantă; creşte foarte mult pentru formarea oxidului de carbon (de asemenea conform celor expuse mai sus) şi scade pentru toţi oxizii metalici şi nemetalici în stare solidă. Curba afinităţii oxidului de carbon intersectează, pe rînd, curbele afinităţii celorlalţi oxizi şi deci carbonul va reduce la temperaturi suficient de ridicate toţi oxizii metalici şi nemetalici. Pe de altă parte se mai observă că oxidul de carbon nu poate reduce decît oxizii a căror afinitate este mai mică (mai puţin negativă) decît cea a oxidului de fier FeO, cu care ajunge la o stare de echilibru, cele două curbe mergînd aproape paralel.

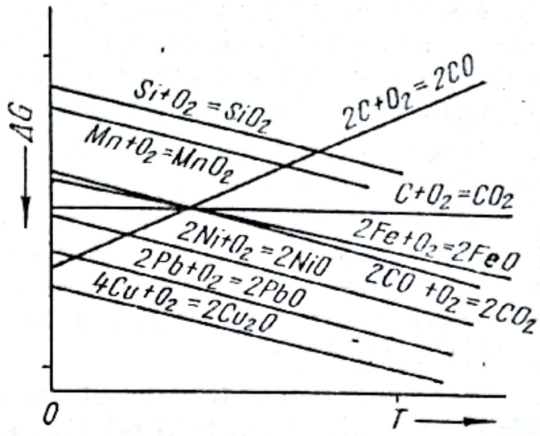


Fig. 7-4. Variaţia entalpiei libere cu temperatura la formarea unor oxizi.

Un alt echilibru eterogen, este cel de disociere a cristalohidraţilor. Dacă se urmăreşte descompunerea termică a sulfatului de sodiu hidratat:

$$Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 10\ H_2O$$

constanta de disociere a acestui echilibru va fi:

$$K_p = P_{H_2O} \qquad (7-83)$$

În tabelul 7-3 sînt date cîteva echilibre de deshidratare cu presiunile de echilibru corespunzătoare la temperatura de 20°C. Se observă că clorura de calciu şi hidroxidul de potasiu prezintă tensiuni de descompunere deosebit de coborîte. Aceste substanţe în stare anhidră absorb vaporii de apă din atmosferă, trecînd în forma hidratată şi de aceea se folosesc pentru uscarea gazelor.

Substanţele a căror tensiune de descompunere (tensiunea vaporilor de apă în echilibru la o anumită temperatură) este mai mică decît presiunea parţială a vaporilor de apă din atmosferă, se numesc higroscopice. Apa din atmosferă se condensează pe cristalele lor, formînd uneori chiar o soluţie saturată, dacă tensiunea de vapori a acestei soluţii este mai coborîtă decît presiunea parţială a vaporilor de apă din atmosferă. Este cazul substanţelor delicvescente.

Echilibre de deshidratare TABELUL 7–3

Reacţia de echilibru	Tensiunea de vapori în mm/Hg
$Na_2SO_4 . 10\ H_2O \rightleftharpoons Na_2SO_4 + 10\ H_2O$	19,2
$CaCl_2 . H_2O \rightleftharpoons CaCl_2 + H_2O$	0,34
$KOH . H_2O \rightleftharpoons KOH + H_2O$	0,034

Scanned with OKEN Scanner

Dacă tensiunea de descompunere a cristalohidraților este mai mare decît presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosferă, substanțele pierd treptat apa lor de cristalizare, descompunîndu-se. Aceste substanțe se numesc efluorescente.

În general fenomenele de higroscopicitate și efluorescență depind și de umiditatea relativă a atmosferei înconjurătoare. Există însă unele substanțe a căror tensiune de descompunere este totdeauna mai mică decît presiunea parțială a vaporilor de apă din atmosferă, cum ar fi $CaCl_2 \cdot H_2O$ și $KOH \cdot H_2O$ și alte substanțe care dimpotrivă au o tensiune de descompunere mai ridicată decît presiunea parțială a vaporilor de apă, cum sînt $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$ și $Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$.

Unele săruri, ca de exemplu sarea de bucătărie (NaCl) sînt foarte sensibile la variațiile umidității relative a aerului. Pe timp de ploaie, sarea se umezește, iar pe timp uscat, ea pierde apa. Fenomenul se datorește prezenței urmelor de $MgCl_2 \cdot 6\ H_2O$.

Uneori pierderea apei de cristalizare se produce în trepte, ca de exemplu la descompunerea termică a sulfatului de cupru:

a) $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot 3\ H_2O + 2\ H_2O$ $\qquad K_{p_1} = P^2_{H_2O}$

b) $CuSO_4 \cdot 3\ H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 \cdot H_2O + 2\ H_2O$ $\qquad K_{p_2} = P^2_{H_2O}$

c) $CuSO_4 \cdot H_2O \rightleftharpoons CuSO_4 + H_2O$ $\qquad K_{p_3} = P_{H_2O}$

Dacă se reprezintă grafic variația tensiunii de vapori la temperatură constantă, în funcție de numărul de moli de apă care revin unui mol de $CuSO_4$, se obține o curbă în trepte, numită izotermă de descompunere sau degradare (figura 7-5).

Tensiunea de descompunere a fiecărui cristalohidrat depinde de temperatură după o lege de tip Clausius-Clapeyron, fiind caracterizată de o anumită entalpie de descompunere (deshidratare), iar descompunerea se va produce cînd tensiunea de vapori a cristalohidratului atinge presiunea atmosferică. Dacă se încălzește la presiune constantă un cristalohidrat, se obține tot o curbă în trepte, care se numește izobara de degradare (figura 7-6). Izobarele de degradare se obțin în cel mai simplu mod cu ajutorul termobalanței.

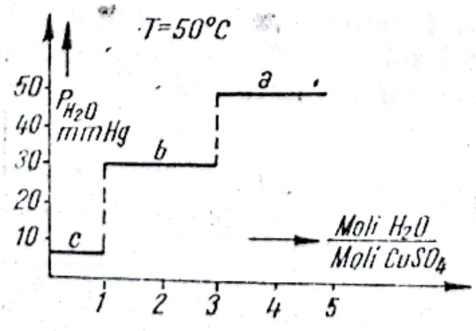


Fig. 7-5. Izoterma de degradare a sulfatului de cupru hidratat.

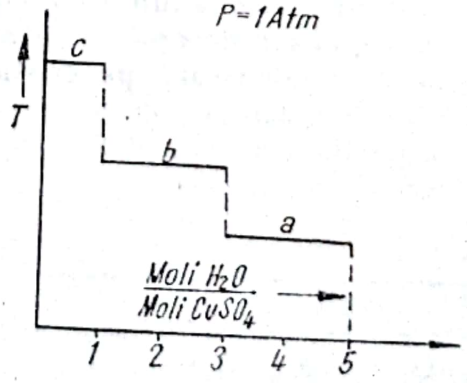


Fig. 7-6. Izobara de degradare a sulfatului de cupru hidratat.

Scanned with OKEN Scanner

Partea a III-a

ELECTROCHIMIA

8.

ECHILIBRE IONICE

8.1. Noțiuni introductive

Electrochimia este capitolul chimiei fizice care se ocupă cu fenomenele care însoțesc trecerea curentului electric prin materie.

Din punct de vedere al mecanismului trecerii curentului electric, substanțele se împart în două categorii: *conductori de ordinul I* sau *electronici* și *conductori de gradul II* sau *ionici*.

Substanțele care nu lasă să treacă curentul electric se numesc *izolatori* sau *dielectrici* și au fost studiate la capitolul 4.3.

În categoria conductorilor electronici, pe lîngă metalele în stare solidă sau topită (studiate la capitolul 3.6), intră și o serie de substanțe cu luciu metalic, cum ar fi grafitul, sulfurile și carburile metalice, precum și unii oxizi. În aceste substanțe, trecerea curentului electric nu determină transformări chimice, deplasarea sarcinilor electrice este o consecință a mobilității electronilor din rețeaua cristalină. Caracteristic acestor conductori este scăderea conductibilității electrice cu creșterea temperaturii datorită efectului dezorganizator al agitației termice. La temperaturi apropiate de zero absolut, conductibilitatea unor metale crește foarte mult, apărînd fenomenul de supraconductibilitate.

În categoria conductorilor ionici se încadrează (cu puține excepții) sărurile și bazele în soluție sau topitură, precum și acizii în soluție. Atît în stare de soluție cît și în stare de topitură, conductibilitatea electrică se datorește ionilor existenți, care migrează sub acțiunea cîmpului electric, transportînd sarcinile electrice. În general, conductibilitatea conductorilor ionici (în soluție sau topitură) este inferioară conductibilității conductorilor electronici. Variația cu temperatura a conductibilității este pozitivă în cazul conductorilor ionici.

Între conductorii ionici și cei electronici, există o serie de substanțe care posedă conductibilitate mixtă, corespunzătoare unui tip de legătură inter-

Scanned with OKEN Scanner

mediară între cea ionică şi cea metalică. În unele aliaje, metalele componente sînt foarte diferite ca proprietăţi chimice, ceea ce permite ca prin transfer de electroni unele să se comporte ca anioni (Sb, Sn, Pb, Bi) şi altele drept cationi (metalele alcaline sau alcalino-teroase).

Între izolatori şi conductori, există o categorie intermediară semiconductorii — care au o conductibilitate specifică cuprinsă între $1-10^{-10}\Omega^{-1}m^{-1}$. Rezistenţa lor scade exponenţial cu temperatura.

8.2. Disocierea electrolitică

Studierea trecerii curentului electric prin soluţiile conductorilor ionici (numiţi şi electroliţi) a constituit obiectul multor cercetări, ridicînd totodată multiple probleme.

Prima teorie privind fenomenul ionizării în soluţie, îi aparţine lui Grothus (1805), care a presupus că moleculele electrolitului se orientează în cîmpul electric, se scindează, iar ionii din vecinătatea electrozilor se descarcă. Acest fenomen este urmat de o rearanjare a moleculelor din interiorul soluţiei prin rotire cu 180°, după care procesul continuă, după cum se vede în figura 8-1.

Deci conform ipotezei lui Grothus, moleculele se scindează în ioni sub acţiunea cîmpului electric, starea ionizată nefiind proprie electrolitului. Această presupunere n-a putut explica de ce fenomenul conductibilităţii electrice apare la cea mai mică diferenţă de potenţial, cînd pentru scindarea moleculelor în ioni este necesară cheltuirea unei energii apreciabile.

Cu o jumătate de secol mai tîrziu Clausius presupune că o parte din molecule se scindează spontan în soluţie, ionii consumaţi prin descărcare, fiind înlocuiţi prin desfacerea altor molecule.

Teoria disocierii ionice a fost elaborată de către Svante Arrhenius în 1888. El observă că soluţiile bune conducătoare de electricitate se deosebesc în comportările lor termodinamice de soluţiile care nu conduc curentul electric. Presiunea osmotică, scăderea punctului de congelare, ridicarea punctului de fierbere şi scăderea presiunii de vapori, prezintă valori superioare la soluţiile conductoare. Această constatare l-a condus la concluzia că ionii preexistă curentului electric în soluţiile de electroliţi.

Dacă se admite că o moleculă disociază în doi ioni, numărul particulelor în unitatea de volum se dublează, iar denivelările crioscopice sau ebulioscopice şi presiunea osmotică se dublează şi ele, faţă de soluţiile neelectroliţilor, în care moleculele nu se scindează. În realitate nu toate moleculele se scindează, ci numai o fracţiune, α, numită şi grad de disociere. Dacă se notează cu $1-\alpha$ fracţiunea moleculelor rămase nedisociate şi cu ν, numărul de ioni în care disociază o moleculă, atunci numărul mediu de particule existente în soluţie,

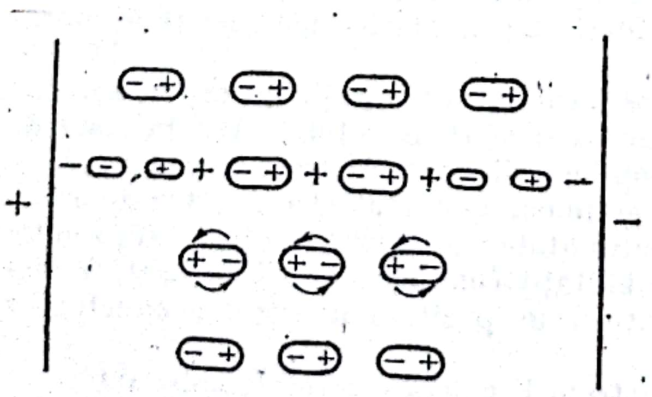


Fig. 8-1. Schema Grothus.

va fi dat de suma: $i = \nu\alpha + 1 - \alpha = 1 + \alpha(\nu - 1)$ (8—1)

i se numeşte factorul lui v a n' t H o f f şi poate fi măsurat experimental. Deoarece α este totdeauna un număr pozitiv ($0 < \alpha < 1$) şi i va fi un număr supraunitar.

Din punct de vedere calitativ, teoria lui Arhenius, redă bine fenomenul disocierii electrolitice, dar ea nu dă nici o explicaţie asupra mecanismului acestui fenomen.

8.2.1. Rolul dizolvantului

Un rol important în procesul disocierii îl are dizolvantul capabil să desfacă nu numai electroliţii reali, în a căror reţea preexistă ioni, ci şi electroliţi potenţiali, în ale căror molecule există legături covalente cu un anumit grad de polaritate.

Din punctul de vedere al influenţei disociaţiei electrolitice, dizolvanţii se împart în dizolvanţi indiferenţi şi neindiferenţi.

Dizolvanţii indiferenţi sau nedisocianţi sînt aceia care nu cauzează disocierea în ioni a moleculelor substanţei dizolvate. Aceşti dizolvanţi nu se disociază ionic şi din această cauză interacţiunea lor cu substanţa dizolvată nu merge atît de departe încît să provoace disocierea ionică a moleculelor acestora. De exemplu, acidul picric se dizolvă în benzen, dar soluţia rămîne incoloră şi nu conduce curentul electric (acidul picric nedisociat este incolor). Adăugînd însă anilină sau altă bază organică, soluţia se colorează galben, datorită apariţiei ionului acidului picric:

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + C_6H_5NH_2 = C_6H_5NH_3^+ + C_6H_2(NO_2)_3O^-$$

Dizolvanţii indiferenţi sînt în general substanţe cu molecule nepolare: C_6H_6, CCl_4, CS_2 etc.

Dizolvanţi neindiferenţi sau disocianţi sînt aceia care cauzează disocierea în ioni a moleculelor dizolvate, într-o măsură mai mare sau mai mică. În cazul acestor dizolvanţi trebuie să se ţină cont pe de o parte de influenţa constantei lor dielectrice ε asupra forţei de legătură dintre ionii moleculelor dizolvate:

$$F = K' \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2} \qquad (8-2) \qquad \text{unde} \qquad K' = \frac{1}{4\pi\varepsilon}$$

iar pe de altă parte de interacţiunile complexe ce pot apărea între moleculele sau ionii dizolvantului şi moleculele sau ionii substanţei dizolvate.

La rîndul lor dizolvanţii disocianţi se împart în două clase: dizolvanţi asemănători apei şi dizolvanţi neasemănători apei.

Dizolvanţii neasemănători apei disociază la rîndul lor în ioni pozitivi şi negativi cu structură electronică completă (s^2p^6 sau $s^2p^6d^{10}$). De exemplu, NaCl topit disociază astfel:

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-$$

În aceeaşi situaţie sînt $AlCl_3$, $SnCl_4$, AgCl, NaOH, $ZnCl_2$ etc.

Scanned with OKEN Scanner

Dizolvanții, asemănători apei, disociază parțial în ioni pozitivi și negativi, dar numai ionul negativ are o structură electronică completă. În cazul apei:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

ionul OH^- are o structură electronică completă.

În această categorie intră H_2SO_4 anhidru, SO_2 lichid, NH_3 lichid, CH_3COOH anhidru, CH_3OH anhidru etc.

De aceea nu se pot neglija proprietățile dizolvantului atunci cînd se studiază comportarea unei substanțe într-o anumită soluție. În acest sens, în ecuația disocierii electrolitice trebuie să se indice și dizolvantul. În cazul disocierii electrolitice a NH_4Cl în apă:

$$NH_4Cl \overset{H_2O}{\rightleftharpoons} NH_{4(aq)}^+ + Cl_{(aq)}^-$$

reacția este net deosebită de disocierea termică:

$$NH_4Cl \xrightarrow{t^\circ} NH_3 + HCl$$

Disociația electrolitică cu participarea moleculelor dizolvantului se numește *ionizare*, pentru a o deosebi de disociația propriu-zisă, care poate fi *termică* sau *fotochimică* (vezi § 12.10).

8.2.2. Energetica disocierii electrolitice

Pentru a înțelege procesul spontan de disociere ionică, trebuie avute în vedere condițiile energetice ale procesului, bilanțul între forțele care țin legați ionii și cele care tind să-i despartă.

Studiul rețelelor cristaline, a arătat că electroliții reali (sărurile, bazele, acizii) cristalizează în rețele de tip ionic. Prin dizolvare în solvenți neindiferenți, ionii se desprind din rețea, dobîndind o mișcare liberă în soluție. Energia potențială a rețelei cristaline E_r, dată de relația (3—10), a fost discutată la capitolul 3.2.

În cazul electroliților potențiali (care nu cristalizează în rețea de tip ionic) molecula trebuie ruptă pentru a se disocia în ioni. Suma algebrică a energiei de legătură U și a căldurii de sublimare ΔH_s, reprezintă energia de rețea E_r. În stare condensată, valorile energiei de rețea sînt apropiate de ale entalpiei.

În tabelul 8-1 sînt date energiile de rețea E_r, energiile de legătură U, precum și căldurile de sublimare ΔH_s, pentru cîteva cloruri (în kcal/mol).

Energii de rețea (în kcal/mol). TABELUL 8–1

Sare	$r_{rețea}$(Å)	$r_{moleculă}$(Å)	E_r	ΔH_s	U
LiCl	2,57	1,97	201,8	46,7	155,1
NaCl	2,81	2,47	185,0	54,0	131,0
KCl	3,14	2,74	169,2	51,6	117,6
RbCl	3,28	2,84	163,5	53,0	110,3

Scanned with OKEN Scanner

După cum se vede, energiile de rețea E_r (mai mari decît energiile de legătură U, după cum s-a precizat și la capitolul 3.2) au valori apreciabile și deci agitația termică la temperatura ordinară nu poate furniza energia necesară ruperii rețelei cristaline în ioni. Este necesară existența simultană a unui proces exoterm de solvatare a ionilor, respectiv de hidratare a lor în soluții apoase.

Diferența între energia de legătură U sau energia de rețea E_r și căldura de solvatare ($E_\pm$ pentru ionii pozitivi sau negativi), reprezintă căldura de dizolvare Q. Cum energia de rețea este pozitivă (procesul de desfacere al rețelei fiind endoterm), iar căldura de solvatare este negativă (procesul fiind exoterm), bilanțul lor poate fi pozitiv sau negativ, în funcție de valorile absolute ale acestor mărimi energetice. De aceea căldurile de dizolvare pot fi pozitive sau negative de la caz la caz.

Energetic, procesul de solvatare (hidratare) este caracterizat de căldura de solvatare, adică căldura degajată la formarea ionului solvatat din ioni gazoși și molecule de solvent (respectiv apă). Valoarea căldurii de solvatare se poate calcula tot cu ajutorul unui proces ciclic, în care se urmărește procesul de ionizare și de solvatare. Se consideră un mol de sare în stare cristalină, care prin sublimare trece în ioni gazoși. În această transformare se cheltuiește energia E_r. Se dizolvă ionii gazoși pentru a forma o soluție diluată, obținîndu-se energia de solvatare (hidratare) $-(E_+ + E_-)$. La aceeași stare se ajunge prin dizolvarea sării, cu efectul caloric Q. Din acest ciclu,

$$\begin{array}{ccc} (A^- + B^+) & \xrightarrow{E_r} & A^- + B^+ \text{ (gaz)} \\ Q & \searrow\!\swarrow & -(E_+ + E_-) \\ & A^- + B^+ \text{ (soluție)} & \end{array}$$

aplicînd legea lui Hess, se vede că:

$$Q = E_r - (E_+ + E_-) \qquad (8-3)$$

Deoarece energia de rețea se poate calcula, iar căldurile de dizolvare se pot determina precis, energia de hidratare devine o mărime accesibilă. Pe această cale se obține suma căldurilor de hidratare pentru o pereche de ioni ai electrolitului. În tabelul 8-2 sînt redate căldurile de hidratare pentru halogenurile alcaline. Calculînd diferența între energiile de hidratare pentru o serie de săruri cu același cation și cu anion variabil, respectiv cu același anion și cu cation variabil, se observă că se obțin valori constante:

$$E_{LiF} - E_{LiCl} = 34{,}6 \text{ kcal}; \quad E_{NaF} - E_{NaCl} = 33{,}4 \text{ kcal}; \quad E_{KF} - E_{KCl} = 33{,}4 \text{ kcal}$$

$$E_{NaCl} - E_{KCl} = 19{,}0 \text{ kcal}; \quad E_{NaBr} - E_{KBr} = 20{,}1 \text{ kcal}; \quad E_{NaI} - E_{KI} = 18{,}2 \text{ kcal}.$$

Această observație duce la concluzia că în soluții diluate energia de hidratare se compune aditiv din valori caracteristice ionilor componenți.

Călduri de hidratare (în kcal/mol) TABELUL 8–2

Cation Anion	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
Li^+	−245,9	−211,3	−202,5	−192,5
Na^+	−217,6	−184,2	−177,6	−167,6
K^+	−198,8	−165,2	−157,7	−148,8

Scanned with OKEN Scanner

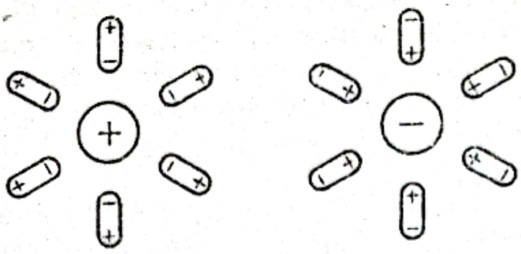


Fig. 8-2. Ioni solvataţi.

Moleculele polare (dipolii apei) se orientează în jurul ionilor, ca în figura (8-2), înfăşurîndu-i într-un strat de solvatare. În urma procesului de orientare se formează legături ioni-dipol, care duc la micşorarea energiei libere a sistemului. Agitaţia termică tinde să destrame formaţiunile rezultate, fapt care se şi întîmplă la distanţe mari. Stabilitatea solvatului este cu atît mai mare cu cît raza ionului este mai mică şi sarcina lui mai mare.

Formarea solvatului, cu micşorarea energiei libere, se opune procesului de destrămare a formaţiunilor cu creşterea entropiei sistemului. În cuplul energie-entropie, cîştigă tendinţa de scădere a energiei libere, faţă de cea de creştere a entropiei prin dezorganizare.

În concluzie, se observă că interacţiunile puternice de solvatare (ion-dipol) îngrădesc factorul entropic, care tinde să desfacă structurile complexe ale solvatului.

8.2.3. Constanta de disociere. Legea de diluţie

Ţinînd seama pe de o parte, că în soluţie electroliţii se află sub formă ionică, iar pe de altă parte de electroneutralitatea soluţiei, reacţia de disociere se poate scrie sub forma:

$$B_{\nu_+}A_{\nu_-} \rightleftharpoons \nu_+ B^{z+} + \nu_- A^{z-}$$

unde $\nu_\pm$ este numărul de ioni pozitivi, respectiv negativi, în care se desface molecula electrolitului, iar z sarcina ionică.

După cum s-a arătat, presiunea osmotică şi toate mărimile coligative la soluţiile de electroliţi sînt superioare celor de neelectroliţi. Deoarece aceste mărimi sînt determinate de numărul particulelor din unitatea de volum, raportul între valorile mărimilor coligative în soluţii de electroliţi şi cele din soluţii de neelectroliţi de aceeaşi concentraţie C, este tocmai i, factorul lui V a n' t H o f f:

$$i = \frac{C(1-\alpha) + C\nu\alpha}{C} = 1 + (\nu - 1)\alpha \qquad (8-4)$$

De unde se vede că gradul de disociere α, este:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} \qquad (8-5)$$

unde $\nu = \nu_+ + \nu_-$

Factorul lui V a n' t H o f f, i, se obţine experimental din raportul:

$$i = \frac{\text{presiunea osmotică măsurată}}{\text{presiunea osmotică calculată}} \qquad (8-6)$$

(calculul se face după relaţia cunoscută: $\pi = cRT$);

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$i = \frac{\text{scăderea presiunii de vapori măsurată}}{\text{scăderea ideală după legea lui Raoult}} \qquad (8-7)$$

Cu ajutorul relației (8—5) se poate determina pe cale termodinamică gradul de disociere α. Întrucît această mărime se definește ca raportul dintre numărul de molecule disociate și numărul total de molecule dizolvate, el poate lua valori cuprinse între 0 (cînd substanța este neelectrolit) și 1 cînd disocierea este totală. În cazul general: $0<\alpha<1$. Se observă din relația (8—5) că pentru un electrolit total disociat $\alpha=1$ și deci $\nu=i$.

Pentru o anumită concentrație totală C a electrolitului concentrația ionilor proveniți prin disociere va fi:

$$\alpha \cdot C = \alpha \cdot C_{B^{+z}} = \alpha \cdot C_{A^{-z}} \qquad (8-8)$$

în timp ce concentrația moleculelor rămase nedisociate este:

$$C_{AB} = C(1-\alpha) = [AB] \qquad (8-9)$$

Aplicînd echilibrului de disociere (după S. Arrhenius):

$$BA \rightleftharpoons B^{+z} + A^{-z}$$

legea echilibrului chimic (7—1), se obține:

$$K = \frac{[B^{+z}][A^{z-}]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C^2}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (8-10)$$

Relația (8—10) care leagă constanta de disociere K, de gradul de disociere α, se numește legea de diluție a lui Ostwald.

În funcție de valorile acestor doi parametri, putem vorbi despre electroliți tari, slabi și mijlocii. Pentru electroliți tari $K>>1$ și $\alpha=1$, la cei slabi $K<10^{-2}$ și $\alpha \to 0$, în timp ce pentru electroliții mijlocii K și α iau valori intermediare.

Pentru ca legea echilibrului chimic să fie valabilă și pentru soluțiile de electroliți, concentrațiile din expresia (8—10) se înlocuiesc prin activități. Se știe că activitatea este proporțională cu concentrația, factorul de proporționalitate tinzînd spre 1 la diluție infinită.

8.3. Disocierea ionică a apei

Deși apa se consideră ca un compus nedisociat, unul din dielectricii tipici conduce curentul electric într-o mică măsură, chiar dacă este distilată în condiții deosebite de puritate (în absența aerului și în vase de platină).

Valorile conductibilității electrice precum și modul cum variază aceasta cu temperatura au sugerat prezența ionilor care apar în urma procesului de disociere electrolitică, conform reacției:

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Se spune că apa este o substanță *disprotidă*, deoarece furnizează ioni de hidrogen. În realitate ionii de hidrogen se asociază cu molecule de apă, formînd ioni de hidroniu H_3O^+. Astfel încît procesul de ansamblu se poate descrie astfel:

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

Molecula de apă fiind capabilă să şi primească ioni de hidrogen, se numeşte emprotid. Deoarece în medii apoase funcţia acidă este adusă de ionul de hidrogen, iar funcţia bazică de ionul de hidroxil, se spune despre apă că este un lichid amfiprotolitic.

Echilibrului de disociere ionică a apei i se poate aplica legea echilibrului ionic:

$$K_d = \frac{a_{H^+} \cdot a_{OH^-}}{a_{H_2O}} \qquad (8-11)$$

Deoarece gradul de disociere ionică a apei este foarte scăzut, activitatea apei nedisociate poate fi considerată constantă şi deci:

$$K_d \cdot a_{H_2O} = a_{H^+} \cdot a_{OH^-} = P_w \qquad (8-12)$$

Produsul activităţilor ionilor de H^+ şi OH^- se numeşte produs ionic al apei şi este o mărime constantă pentru o anumită temperatură. El se poate măsura prin diferite metode şi pentru temperatura de 25°C are valoarea 10^{-14}.

Pe cale termodinamică P_w se poate calcula din variaţia potenţialului termodinamic al reacţiei de disociere a apei în ioni, cu ajutorul entalpiilor şi entropiilor de formare. Se consideră în acest caz că P_w defineşte echilibrul de disociere al apei:

$$\Delta G^0 = -RT \ln P_w = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad (8-13)$$

$$\Delta H^0 = 13{,}4 \text{ kcal/mol}: \quad \Delta S^0 = O_{H^+} - 2{,}49_{OH^-} - 16{,}75 = -19{,}24 \text{ cal/grad}$$

$$-RT \ln P_w = 13\,400 + 298 \cdot 19{,}24 = 19{,}135 \text{ kcal/mol}$$

$$\ln P_w = -\frac{19\,135}{4{,}57 \cdot 298} = -14 \qquad \text{de unde } P_w = 10^{-14}$$

Prin măsurători de conductibilitate electrică, se poate determina gradul de disociere a apei (vezi capitolul 9):

$$\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-9} \text{ (pentru } 25°C = 298°K)$$

Înlocuind această valoare în legea de diluţie şi ştiind că concentraţia molară a apei este:

$$/H_2O/ = C = \frac{1000\,\rho}{18{,}016} = 55{,}43$$

se obţine:

$$K_d = \frac{(1{,}8 \cdot 10^{-9})^2 \cdot 55{,}43}{1 - 1{,}8 \cdot 10^{-9}} = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \text{ şi } P_w = K_d/H_2O/ = 1{,}8 \cdot 10^{-16} \cdot 55{,}43 = 10^{-14}$$

Deoarece reacţia de disociere a apei este endotermă, rezultă ţinînd cont de ecuaţia lui v a n' t H o f f (7—56), că o dată cu creşterea temperaturii, echilibrul de disociere este deplasat spre dreapta, respectiv va creşte constanta de disociere şi produsul ionic P_w. Se precizează că ΔH este practic egal cu ΔU, deoarece în cazul soluţiilor, variaţia de volum este foarte mică.

Căldura procesului de ionizare este egală şi de semn opus cu căldura procesului invers de neutralizare a unui acid cu o bază. Experienţa a arătat că efectul

Scanned with OKEN Scanner

caloric al reacției de neutralizare este aproximativ același, indiferent dacă este vorba de acizi, respectiv baze tari sau slabe. Această comportare arată că efectul caloric se referă la reacția de formare a moleculei de apă din ioni:

$$H^+ + Cl^- + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons Na^+ + Cl^- + H_2O; \quad \Delta H = -13{,}4 \text{ kcal};$$

adică la procesul opus ionizării apei.

Se constată experimental că la neutralizarea acizilor și bazelor slabe, valoarea lui ΔH este inferioară celei prevăzute teoretic. Astfel în cazul neutralizării hidroxidului de amoniu:
$\Delta H = -12{,}7$ kcal/mol. Acest fenomen se explică prin faptul că o parte din căldura degajată la neutralizare se consumă pentru disocierea moleculelor partenerului slab (proces endoterm).

În apa pură datorită concentrației reduse de ioni de H^+ și OH^- se poate considera activitatea ionilor egală cu concentrația, factorul de activitate fiind 1.

8.3.1. Noțiunea de *p*H

Deoarece în apa pură, concentrațiile ionilor de hidrogen și hidroxil sînt egale, se poate scrie că:

$$/H^+/ = /OH^-/ = 10^{-7} = \sqrt{P_w} \qquad (8-14)$$

Ionii de hidrogen au o mare importanță în toate procesele tehnice și biologice care au loc în soluții apoase sau în solvenți analogi apei. Concentrația ionilor de hidrogen influențează echilibrele care se stabilesc și vitezele reacțiilor care se desfășoară în aceste sisteme. De aceea concentrația ionilor de hidrogen trebuie bine cunoscută și cum în majoritatea cazurilor ea este mică, este incomodă exprimarea prin relații de tipul celei din (8—14).

Este mai comodă exprimarea introdusă de Sörensen prin intermediul logaritmului cu semn schimbat al concentrației ionilor de hidrogen (respectiv a activităților). Se definește astfel *p*H-ul sau exponentul de hidrogen ca logaritmul zecimal cu semn schimbat al activității sau concentrației ionilor de hidrogen:

$$pH = -\lg a_{H^+} \text{ sau } pH = -\lg C_{H^+} \qquad (8-15)$$

În mod analog se definește *p*OH-ul:

$$pOH = -\lg a_{OH^-} \text{ sau } pOH = -\lg C_{OH^-} \qquad (8-16)$$

La fel se poate defini exponentul oricărei specii de ioni, ca fiind logaritmul zecimal cu semn schimbat al concentrației acestor ioni.

Deoarece în apa pură $pH = 7$ și $pOH = 7$, rezultă că *p*H-ul 7 caracterizează neutralitatea. În mediu acid $pH < 7$ și în cel bazic $pH > 7$. Suma *p*H-ului și *p*OH-ului este constantă:

$$pH + pOH = 14 \qquad (8-17)$$

Dacă un litru de apă conține 10^{-7} ioni gram de H^+ și tot 10^{-7} ioni gram de OH^-, rezultă că 10^7 litri de apă vor conține un echivalent gram de H^+ și OH^-. Dacă într-un litru, adică în 10^6 mm^3 de apă sînt 10^{-7} ioni gram de H^+, adică

Scanned with OKEN Scanner

$6{,}023 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-7} = 6{,}023 \cdot 10^{16}$ ioni de H^+, rezultă că în 1 mm³ sînt $6{,}023 \cdot 10^{10}$ ioni H^+, adică un număr foarte mare.

În soluţiile acizilor tari, *p*H-ul se poate calcula uşor cunoscînd concentraţia acidului, respectiv a ionilor de hidrogen (în ipoteza $\alpha = 1$):

Dacă: $C = [H^+] = 10^{-2}$ $pH = 2$

sau $/H^+/ = 5 \cdot 10^{-4}$ $pH = 4 - \lg 5 = 3{,}3$

şi în general: $C = [H^+] = a \cdot 10^{-n}$ $pH = n - \lg a$ (8—18)

Astfel cunoscînd *p*H-ul soluţiei, se poate calcula concentraţia $/H^+/$:

$$pH = a, b \text{ de unde } [H^+] = \text{antilg } (1 - o, b) \cdot 10^{-(a+1)} \qquad (8-19)$$

În soluţii de acizi sau baze slabe, adică parţial disociate, concentraţia ionilor de hidrogen şi deci *p*H-ul se calculează ţinînd cont de echilibrul de disociere:

$$HA \rightleftharpoons A^- + H^+ \qquad \text{şi} \qquad K_a = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]} \qquad (8-20)$$

TABELUL 8–3

Diferenţierea acizilor de baze.

Acid	Bază
$/H^+/ > /OH^-/$	$/OH^-/ > /H^+/$
$/H^+/ > 10^{-7}$	$/OH^-/ > 10^{-7}$
$/OH^-/ < 10^{-7}$	$/H^+/ < 10^{-7}$
$pH < 7$	$pH > 7$
$pOH > 7$	$pOH < 7$

Notînd cu C concentraţia iniţială a acidului şi ţinînd cont de α, se obţine:

$$K_a = \frac{\alpha C \cdot \alpha C}{C(1-\alpha)} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (8-21)$$

Relaţia (8—21) se poate simplifica, neglijînd la numitor pe α deoarece $\alpha << 1$:

$$K_a = \alpha^2 C \text{ de unde } \alpha = \sqrt{\frac{K_a}{C}} \qquad (8-22)$$

iar concentraţia ionilor de hidrogen va fi:

$$[H^+] = C \cdot \alpha = C\sqrt{\frac{K_a}{C}} = \sqrt{K_a \cdot C} \qquad (8-23)$$

Relaţia (8—23) arată că concentraţia ionilor de hidrogen va depinde atît de tăria acidului exprimată prin K_a, cît şi de concentraţia soluţiei, deoarece gradul de disociere α variază cu diluţia după relaţia (8—22).

Se poate arăta că şi concentraţia ionilor de OH^- la baze este dată de expresia:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot C} \qquad (8-24)$$

Astfel la o soluţie de CH_3COOH cu $K_a = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$ dacă $C = 10^{-1}$

$$[H^+] = \sqrt{1{,}75 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}32 \cdot 10^{-3} \text{ şi } pH = 2{,}88$$

Iar o soluţie de NH_4OH cu $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$ dacă $C = 10^{-1}$

$$[OH^-] = \sqrt{1{,}79 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 1{,}34 \cdot 10^{-3} \text{ şi } pOH = 2{,}87,\ pH = 11{,}13$$

În tabelul 8-3 se dau cîteva date care caracterizează specific acizii de baze, în soluţii apoase după teoria lui S. Arrhenius.

Scanned with OKEN Scanner

8.4. Acizi — baze — amfoliți

Teoria disociației ionice permite o definiție, conform căreia acizii sînt substanțe care prin disociere pun în libertate ioni de H^+ iar bazele, ioni de OH^-. Această definiție este satisfăcătoare în mediu apos unde reacția de neutralizare duce la refacerea moleculelor de apă. În alte medii însă, conținutul noțiunii de acid sau bază este altul. Astfel amoniacul are caracter bazic și în soluție eterică, fără a fi vorba de prezența ionilor de OH^-.

Pentru a explica comportarea acizilor și bazelor și în alte medii în afara celui apos, Brönsted (1923) leagă noțiunile de acid și bază, de existența unui proces elementar, dar care se desfășoară în sensuri opuse. Acest proces constă în eliberarea, respectiv fixarea protonilor. După Brönsted, orice particulă capabilă să elibereze protoni este acid și invers, orice particulă care fixează protoni este o bază; (indiferent dacă este vorba de molecule neutre sau particule încărcate electric). Prin urmare echilibrul care definește acizii și bazele este:

$$\text{acid} \rightleftharpoons \text{bază} + \text{proton}$$

Acizii și bazele care participă la un asemenea echilibru, se numesc conjugate. După această teorie, acizi și baze pot fi anioni, cationi sau molecule neutre.

Iată cîteva exemple de acizi și baze conjugate:

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H^+;\ H_3O^+ \rightleftharpoons H_2O + H^+;\ H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+;$$

$$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3^+ + H^+;$$

Se observă că una și aceeași substanță poate avea comportare de acid sau bază, în funcție de partenerul cu care reacționează și de faptul că în competiție cu acesta, eliberează sau acceptă protoni. Aceste substanțe se numesc *amfoliți* (de exemplu apa).

Constantele de echilibru care definesc echilibrul de eliberare al protonilor, se numesc constante de aciditate:

$$K_a = a_{H^+} \cdot \frac{a_b}{a_a} \quad (8-25)$$ unde a_a și a_b sînt activitățile bazei și acidului

Valorile reciproce lor, se numesc constante de bazicitate:

$$K_b = \frac{1}{a_{H^+}} \cdot \frac{a_a}{a_b} \quad (8-26)$$

Protonii nu pot exista în soluție, în stare liberă. Dacă se admite cu aproximație că $\Delta G = \Delta H = -RT \ln K$, afinitatea procesului de hidratare (sau solvatare) a protonului este dată de căldura acestui proces, care se poate determina (−180 kcal). Astfel s-a găsit pentru valoarea constantei de hidratare $K = 10^{130}$, ceea ce arată că protonul eliberat de un acid este imediat fixat de o bază. Reacția de disociere acido-bazică, se reduce la un schimb de protoni, de aceea se numește reacție protolitică.

Scriind sub forma cea mai generală o reacție protolitică:

$$\text{acid}_1 + \text{bază}_2 \rightleftharpoons \text{bază}_1 + \text{acid}_2$$

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul protolitic este descris de constanta:

$$K_p = \frac{a_{b_1} \cdot a_{a_2}}{a_{a_1} \cdot a_{b_2}} = K_{a_1} \cdot K_{b_2} \qquad (8-27)$$

care se observă conform relaţiilor (8—25) şi (8—26) că este produsul între constanta de aciditate a acidului 1 şi cea de bazicitate a bazei 2.

Ionul de hidroniu H_3O^+ a fost pus în evidenţă în stare cristalină sub forma monohidraţilor unor acizi, cum sînt:

$$HF \cdot H_2O = H_3O^+ \cdot F^-; \quad HI \cdot H_2O = H_3O^+ \cdot I^-; \quad HClO_4 \cdot H_2O = H_3O^+ \cdot ClO_4^-$$

Energia de hidratare a protonului se poate determina experimental din diferenţa dintre căldura de dizolvare a cristalohidratului şi a substanţei anhidre. Valoarea medie găsită pentru căldura de hidratare a protonului cu o moleculă de apă, este de —180 kcal/mol. Procesul de hidratare a protonului nu se opreşte însă la formarea monohidratului, ci continuă în formarea unui polihidrat:

$$H_3O^+ + (n-1)H_2O \rightleftharpoons H(H_2O)_n^+$$

Experimental s-a determinat că valoarea medie a căldurii de hidratare totală a unui acid anhidru este de —280 kcal/mol. Diferenţa dintre aceste două efecte reprezintă efectul caloric la hidratarea monohidratului pînă la polihidrat (—100 kcal/mol). Se constată deci că prima treaptă de hidratare a protonului cu formarea ionului de hidroniu este o reacţie mult mai exotermă decît cea de hidratare ulterioară la polihidrat. Numărul mediu de molecule de apă coordinate în jurul unui proton este de $n=4$, iar agregatul format are structura indicată în figura (8—3). Ataşarea primei molecule de apă la proton prin degajare de 180 kcal/mol, duce la o mare stabilitate a agregatului format, legătura fiind covalent-coordinativă $(H_3O)^+$. Ataşarea celorlalte trei molecule de apă cu formarea agregatului $H_9O_4^+$ se face cu degajare de 100 kcal/mol, revenind fiecărei molecule de apă 33 kcal/mol, o valoare care depăşeşte doar de 5—6 ori tăria punţilor de hidrogen obişnuite. În realitate şi ionii OH^- se hidratează în soluţie apoasă predominînd agregatul $H_5O_3^-$, cu structura indicată în figura 8-4.

Ulterior, în 1928, H. Cady şi E. Elsey au extins noţiunea de acid la orice substanţă, care prin ionizare eliberează anioni comuni cu sol-

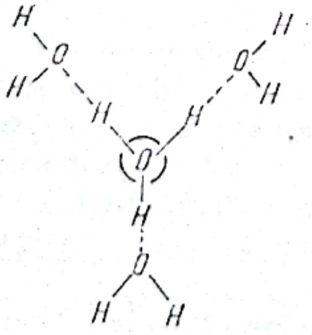


Fig. 8-3. Structura ionului de hidroniu.

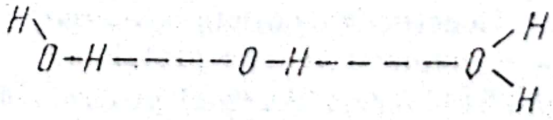
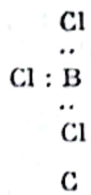
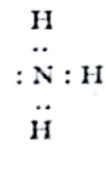
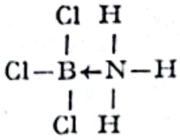
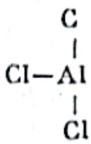
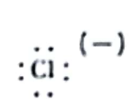
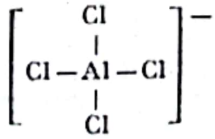
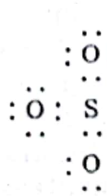
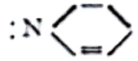
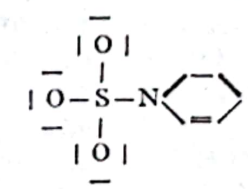
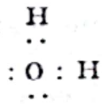
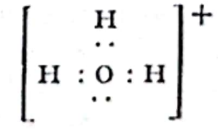
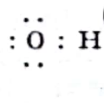
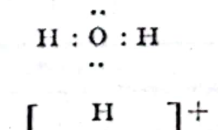
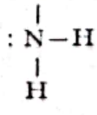
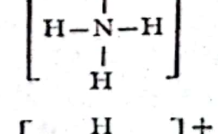
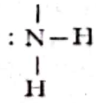
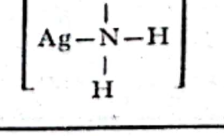
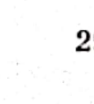


Fig. 8-4. Agregatul format de ionul OH^-.

ventul. Astfel în alcooli și acizi anhidri, toate substanțele care prin dizolvare pun în libertate ioni de H^+, sînt acizi. În amoniac lichid (în care există ioni de NH^+_4 și NH_2^-) toate sărurile de amoniu sînt acizi, iar în SO_2 lichid (în care se găsesc ioni de SO^{2+} și SO_3^{2-}), clorura de tionil $SOCl_2$ este acid. În amoniac lichid, amidurile alcaline, KNH_2 sînt baze, iar în SO_2 lichid, toți sulfiții sînt baze.

În 1938 Lewis definește acizii ca substanțe capabile să primească perechi de electroni cu formare de configurații stabile, iar bazele ca substanțe capabile să cedeze perechi de electroni. Definiția bazelor corespunde cu cea a lui Brönsted, deoarece protonul nu poate fi acceptat decît de molecule sau ioni care dispun de electroni neparticipanți. Definiția acizilor este însă mai largă, cuprinzînd și molecule care nu pot ceda protoni, dar au locuri vacante pentru electroni în stratul de valență (SO_3, BF_3, Ag^+, Cu^{2+} etc). Definiția

Acizi și baze după Lewis TABELUL 8–4

Acid	Bază	Aduct
		
		
		
		
		
		
		
		

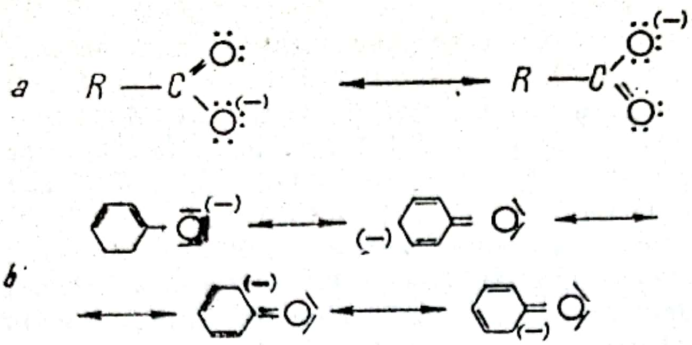


Fig. 8-5. Stabilizarea anionului prin rezonanță la: a) acizi, b) fenoli.

lui Lewis nu cuprinde însă acizii care cedează protoni. Această teorie tratează echilibrele acido-bazice, independent de solvent, ca pe niște fenomene de oxido-reducere, cu diferența că ele conduc la substanțe cu legături covalent-coordinative numite aduct (vezi tabelul 8-4).

După o teorie și mai generală Usanovici în 1939, numește acid (indiferent de natura solventului), orice substanță capabilă să cedeze particule pozitive, inclusiv cationi ori protoni, sau să primească particule negative, inclusiv anioni și electroni. După această teorie sînt acizi toți cationii care se pot combina cu ionii OH^-, S^{2-} etc., formînd hidroxizi, sulfuri etc. Se consideră baze, după aceeași teorie, substanțele capabile să cedeze particule negative, inclusiv anioni și electroni, sau să capteze particule pozitive, inclusiv cationi și protoni. În cadrul acestei teorii, în echilibrele acido-bazice sînt incluse și echilibrele redox.

În ceea ce privește tăria acizilor anorganici, ea depinde de variația electronegativității nemetalului generator. Astfel, în cazul hidracizilor, tăria acidă crește pe măsura scăderii electronegativității nemetalului, într-o anumită grupă a sistemului periodic. În cadrul acizilor oxigenați, tăria acidului crește odată cu creșterea electronegativității nemetalului generator (într-o perioadă).

TABELUL 8–5

Constante de aciditate și bazicitate

Acid	K_a	pK_a
HIO_3	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	0,79
$ClCH_2COOH$	$1{,}36 \cdot 10^{-3}$	2,87
H_3PO_4	$7{,}6 \cdot 10^{-3}$	2,24
HF	$6{,}75 \cdot 10^{-4}$	3,17
$HCOOH$	$1{,}77 \cdot 10^{-4}$	3,75
CH_3COOH	$1{,}75 \cdot 10^{-5}$	4,75
CH_3CH_2COOH	$1{,}34 \cdot 10^{-5}$	4,87
H_2CO_3	$4{,}3 \cdot 10^{-7}$	6,31
$HOCl$	$2{,}95 \cdot 10^{-8}$	7,53
H_3BO_3	$6{,}0 \cdot 10^{-10}$	9,32
HOI	$5 \cdot 10^{-13}$	12,3
Bază	K_b	pK_b
$(CH_3)_2NH$	$1{,}18 \cdot 10^{-3}$	2,93
CH_3NH_2	$5{,}25 \cdot 10^{-4}$	3,28
$CH_3CH_2NH_2$	$4{,}7 \cdot 10^{-4}$	3,33
$(CH_3)_3N$	$8{,}1 \cdot 10^{-5}$	4,09
NH_3	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	4,75
NH_2-NH_2	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	5,5
C_5H_6-N	$1{,}5 \cdot 10^{-9}$	8,82
$C_6H_5-NH_2$	$4{,}2 \cdot 10^{-10}$	9,38

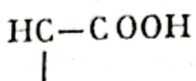
Aciditatea mare a acizilor carboxilici și fenolilor, în comparație cu a alcoolilor, se datorește stabilizării anionului prin rezonanță (figura 8-5).

Efectele inductive influențează aciditatea și bazicitatea. Introducerea în moleculă a unor grupe electronegative (Cl, NO_2, OH) mărește tăria acidului, deoarece deplasează electronii spre ele, protonul putînd fi mai ușor cedat. Introducerea unor grupe electropozitive în moleculă ($-CH_3$, $-NH_2$) micșorează tăria acizilor. Modificarea tăriei acidului este cu atît mai pronunțată, cu cît grupa activă este mai apropiată de funcția acidă (vezi tabelul 8-5).

În cazul acizilor organici bibazici, se constată că cele două constante K_1 și K_2 sînt cu atît mai diferite una de alta, cu cît sînt mai apropiate punctele de valență unde are loc desprinderea ionilor de hidrogen, datorită influenței

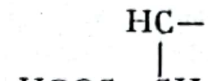
Scanned with OKEN Scanner

puternice a sarcinilor negative (HA^-) asupra procesului de disociere a celui de al doilea proton. Un exemplu în acest sens îl prezintă perechea de acizi nesaturaţi şi izomeri: fumaric şi maleic:



$K_1 = 1{,}5 \cdot 10^{-2}$; $K_2 = 5{,}1 \cdot 10^{-7}$

maleic (cis)



$K_1 = 1 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 3{,}4 \cdot 10^{-5}$

fumaric (trans)

Reacţia dintre un acid şi o bază, cu formarea moleculelor solventului, este o neutralizare:

în apă: $HX + BOH \rightleftharpoons BX + H_2O$;

în alcool: $HX + NaOC_2H_5 \rightleftharpoons NaX + C_2H_5OH$;

în $NH_{3(l)}$: $NH_4Br + KNH_2 \rightleftharpoons KBr + 2\,NH_3$;

în $SO_{2(l)}$: $SOCl_2 + K_2SO_3 \rightleftharpoons 2\,KCl + 2\,SO_2$.

Neutralizarea în solvenţi neapoşi a fost urmărită conductometric, constatîndu-se că ea se desfăşoară cu totul analog neutralizării în mediu apos.

Sarea se defineşte într-un mod limitat, ca o substanţă rezultată printr-o reacţie de neutralizare. În soluţie apoasă, cele mai multe săruri neutre sînt electroliţi tari, fiind total disociate. Excepţie fac halogenurile mercurice, de cadmiu şi stibiu.

Un mod mai general de a defini sarea, este dat de teoria lui H. Cady şi E. Elsey, ca o substanţă care prin dizolvare într-un solvent ionolitic, disociază ioni pozitivi şi negativi, dintre care nici unul nu este identic cu ai dizolvantului.

Amfoliţii sînt substanţe care se comportă atît ca acizi cît şi ca baze. În soluţii apoase, ele pot disocia atît ioni de H^+ cît şi de OH^- ($Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$, $Pb(OH)_2$, aminoacizi etc.).

În general comportarea unui amfolit ca acid se reprezintă prin reacţia:

$$HOAH \rightleftharpoons HOA^- + H^+ \text{ cu } K_a = \frac{[HOA^-]\,[H^+]}{[HOAH]} \qquad (8-28)$$

iar comportarea sa ca bază prin echilibrul:

$$HOAH \rightleftharpoons HA^+ + OH^- \text{ cu } K_b = \frac{[HA^+]\,[OH^-]}{[HOAH]} \qquad (8-29)$$

Disocierea globală a amfolitului este redată de echilibrul:

$$2\,HOAH \rightleftharpoons HOA^- + H^+ + HA^+ + OH^- \text{ cu } K = \frac{[HOA^-][H^+][HA^+][OH^-]}{[HOAH]^2} = K_a \cdot K_b \qquad (8-30)$$

Un loc deosebit în categoria amfoliţilor îl ocupă aminoacizii, care au două funcţii distincte caracteristice: funcţia acidă carboxil şi funcţia bazică aminică. Aceste combinaţii sînt capabile să dea naştere prin disociere la amfiioni, adică la ioni cu două sarcini opuse.

În mediu acid are loc reacţia:

$$NH_2-R-COOH + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_3^+-R-COOH + H_2O$$

iar în mediu bazic:

$$NH_2-R-COOH+OH^-\rightleftharpoons NH_2-R-COO^-+H_2O$$

Dacă se calculează pornind de la aceste echilibre, constantele de disociere acide şi bazice, ele se deosebesc de cele cunoscute pentru funcţia carboxilică şi pentru amine, fiind cuprinse între $10^{-10}-10^{-12}$.

Pentru a explica această comportare, B j e r r u m (1923) admite că starea normală a aminoacizilor în soluţie nu este cea de moleculă neutră, ci de amfiion, deci funcţia acidă nu este $-COOH$ ci $-NH_3^+$, iar cea bazică nu este $-NH_2$ ci $-COO^-$.

Astfel cationul unui aminoacid, este un acid bibazic:

$$^+NH_3-R-COOH+H_2O\rightleftharpoons{}^+NH_3-R-COO^-+H_3O^+;\ \text{şi}$$

$$^+NH_3-R-COO^-+H_2O\rightleftharpoons H_2N-R-COO^-+H_3O^+$$

$$\text{cu}\quad K_1=\frac{[A^{+-}][H_3O^+]}{[A^+]}\quad (8-31)\quad \text{şi}\quad K_2=\frac{[A^-][H_3O^+]}{[A^{+-}]}\quad (8-32)$$

unde A^+, A^- şi A^{+-} este cationul, anionul şi amfiionul.

Se observă că, indiferent de punctul de plecare, în mediu acid se formează ioni pozitivi şi în mediu bazic ioni negativi.

În molecula aminoacizilor nu s-au putut pune în evidenţă grupele COOH, decît prin tratare cu acid tare. Prin esterificarea funcţiei carboxil, tăria acidului nu se modifică, la fel nu se modifică tăria bazică prin blocarea funcţiei aminice cu HCOOH.

Prezenţa amfionului este greu de pus în evidenţă, deoarece sarcinile de semn contrar se neutralizează reciproc. Ele se decelează pe cale indirectă, prin solubilizarea unor precipitate, fenomen care dovedeşte prezenţa sarcinilor electrice.

8.4.1. Produs ionic şi de solubilitate

Produsul dintre concentraţiile ionilor dintr-o soluţie a aceluiaşi electrolit, se numeşte produs ionic şi se notează cu P.

Produsul ionic pentru diferiţi solvenţi are diferite valori:

Pentru C_2H_5OH : $P=[C_2H_5OH_2^+][C_2H_5O^-]=10^{-19}$ (25°C)

CH_3OH : $P=[CH_3OH_2^+][CH_3O^-]=10^{-16,7}$ (25°C)

$NH_{3(l)}$: $P=[NH_4^+][NH_2^-]=10^{-29}$ (−50°C)

$SO_{2(l)}$: $P=[SO^{2+}][SO_3^{2-}]=10^{-11,28}$ (0°C)

$CH_3COOH_{(anh)}$: $P=[CH_3COOH_2^+][CH_3COO^-]=10^{-14,5}$ (25°C)

$HCOOH_{(anh)}$: $P=[HCOOH_2^+][HCOO^-]=10^{-6,2}$ (25°C)

H_2O : $P=[H_3O^+][OH^-]=10^{-14}$ (25°C)

D_2O : $P=[D^+][OD^-]=1,6\cdot 10^{-15}$ (25°C)

Apa grea este mai puţin disociată decît apa obişnuită.

În cazul soluţiilor saturate ale precipitatelor, produsul ionic se numeşte produs de solubilitate şi se notează cu P_s. Astfel pentru AgCl:

$$(AgCl)_{pp}\rightleftharpoons(AgCl)_{sol}\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-;\ P_s=[Ag^+][Cl^-]=10^{-10}$$

Scanned with OKEN Scanner

Acest produs de solubilitate este caracteristic unui anumit precipitat. În tabelul 8-6 sînt date produsele de solubilitate ale cîtorva precipitate uzuale.

Produse de solubilitate TABELUL 8–6

Substanță	AgCl	AgI	FeS	$Cr(OH)_3$	$Al(OH)_3$	$CaSO_4$	$BaCO_3$	HgS
P_s	$2\cdot10^{-10}$	$9\cdot10^{-17}$	$1\cdot10^{-19}$	$7\cdot10^{-31}$	$2\cdot10^{-33}$	$2\cdot10^{-4}$	$5\cdot10^{-9}$	10^{-45}

Dacă se adaugă la soluția unui electrolit greu solubil, un ion comun (de exemplu ion de Cl^- sau Ag^+ la o soluție cu AgCl), pentru ca produsul de solubilitate al ionilor din soluție să rămînă constant, solubilitatea precipitatului scade, adică un anumit număr de molecule din soluție trec în precipitat ($AgCl_{pp}$). Deci solubilitatea precipitatelor scade la adaos de ioni comuni.

În funcție de valoarea lui P_s, sărurile se împart în:

— greu solubile: cu $P_s << 10^{-4}$ moli/l;

— de solubilitate medie cu $P_s \leq 10^{-1}$ moli/l;

— ușor solubile cu $P_s > 10^{-1}$ moli/l.

Produsul de solubilitate arată concentrația minimă care trebuie să existe într-o soluție, pentru ca electrolitul respectiv să precipite. Cînd produsul concentrațiilor, în ioni gram, depășește produsul de solubilitate, substanța precipită.

Dacă la un precipitat de AgCl se adaugă NaI, practic întreaga cantitate de AgCl, trece în AgI, care este mai insolubilă. Raportul concentrației ionilor de Cl^- și I^- din soluție, se află prin împărțirea produselor de solubilitate respective:

$$[Ag^+][Cl^-] = P_{AgCl}; \qquad [Ag^+][I^-] = P_{AgI}; \qquad \frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{P_{AgCl}}{P_{AgI}} = \text{constant} \qquad (8-33)$$

Produsul de solubilitate stă la baza sistematizării analizei calitative; cationii se împart pe grupe analitice, cu cîte un reactiv de grupă, care dă precipitate cu P_s mai mic decît alți reactivi.

8.4.2. Hidroliza sărurilor

Se numește hidroliză, reacția dintre ionii sării și ionii apei:

$$BA + H_2O \rightleftharpoons HA + BOH$$

Hidroliza este o reacție reversibilă, cu echilibrul mai mult sau mai puțin deplasat spre dreapta, în funcție de gradul de disociere și de solubilitatea sau volatilitatea compușilor rezultați. Hidroliza este unul dintre cele mai simple exemple, care permite să se ilustreze afirmația că reacțiile chimice sînt reversibile și că în funcție de condiții, echilibrul poate fi total deplasat într-un anumit sens.

Scanned with OKEN Scanner

Ori de cîte ori există o diferenţă între gradul de disociaţie al acidului AH şi al bazei BOH, care rezultă de pe urma reacţiei de hidroliză, va avea loc o variaţie a concentraţiei ionilor de H^+ sau OH^-, respectiv o variaţie de *p*H. Oricare ar fi însă variaţia ionilor de H^+ sau OH^-, echilibrul de disociere al apei se va modifica în aşa măsură încît produsul ionic al apei P_w, să rămînă constant (la o anumită temperatură).

Din punct de vedere al hidrolizei, sărurile se împart în săruri cu hidroliză şi săruri fără hidroliză. Sărurile fără hidroliză sînt acelea care rezultă din neutralizarea unui acid tare cu o bază tare. Chiar dacă în primul moment ar avea loc reacţia de hidroliză, ulterior acidul şi baza tare, fiind total disociaţi, refac sarea şi apa. De fapt formarea moleculelor nedisociate de H_2O, provoacă deplasarea echilibrului.

Sărurile cu hidroliză sînt acelea care provin din acizi sau baze parţial disociaţi.

Hidroliza unei sări provenite din bază tare şi acid slab, se poate reprezenta astfel:

$$Na^+ + A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + Na^+ + OH^-$$

deoarece $[H^+] < [OH^-]$ soluţia va avea reacţie alcalină.

Pornind de la expresia constantei de hidroliză:

$$K_h = \frac{[AH][Na^+][OH^-]}{[A^-][Na^+][H_2O]} = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-][H_2O]} = \frac{[HA][OH^-][H^+]}{[A^-][H_2O][H^+]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a} \qquad (8-34)$$

se obţine relaţia (8—34) deoarece raportul nu se schimbă prin simplificare cu concentraţia $[Na^+]$ şi amplificare cu $[H^+]$. Dacă se ţine cont că $[HA]=[OH^-]$ şi se notează concentraţia $[A^-]=C$ se obţine:

$$\frac{K_{H_2O}}{K_a} = \frac{[OH]^2}{C \cdot [H_2O]} \quad \text{sau} \quad K_{H_2O} \cdot [H_2O] = P_w = \frac{[OH^-]^2 K_a}{C} \qquad (8-35)$$

din care se scoate: $$[OH^-] = \sqrt{\frac{P_w \cdot C}{K_a}} \qquad (8-36)$$

Ţinînd cont de relaţia de definiţie a lui P_w (8—12) se obţine:

$$[H^+] = \frac{P_w}{[OH^-]} = \sqrt{\frac{P_w \cdot K_a}{C}} \qquad (8-37)$$

Relaţia (8—37) permite calculul *p*H-ului unei soluţii de sare hidrolizată, dacă se cunoaşte constanta acidului slab K_a şi concentraţia sării C. Astfel pentru o soluţie de CH_3COONa de $C=0{,}1$ m:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 1{,}75 \cdot 10^{-5}}{10^{-1}}} = 1{,}32 \cdot 10^{-9} \text{ şi } pH = 8{,}88$$

Reacţia de hidroliză se mai poate caracteriza şi prin gradul de hidroliză, α, la care se ajunge ţinînd cont de legea de diluţie (8—10):

$$K_h = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \simeq \alpha^2 \cdot C \quad \text{sau} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_h}{C}} \simeq \sqrt{\frac{P_w}{K_a \cdot C}} \qquad (8-38)$$

La relaţia (8—38) se ajunge ţinînd cont de relaţia (8—34) şi făcînd aproximaţia $K_{H2O} \simeq P_w$.

Scanned with OKEN Scanner

Relaţiile (8—37) şi (8—38) arată că prin scăderea concentraţiei sării C, scade pH-ul şi creşte gradul de hidroliză α.
Creşterea de temperatură măreşte gradul de hidroliză, provocînd creşterea produsului P_w şi scăderea pH-ului soluţiei (deşi concentraţia ionilor OH^- creşte).

Hidroliza unei sări provenite din acid tare cu bază slabă:

$$B^+ + Cl^- + H_2O \rightleftharpoons H^+ + Cl^- + BOH$$

provoacă reacţia acidă, datorită concentraţiei $[H^+] > [OH^-]$

$$K_h = \frac{[H^+][Cl^-][BOH]}{[B^+][Cl^-][H_2O]} = \frac{K_{H_2O}}{K_b} \qquad (8-39)$$

Făcînd consideraţii asemănătoare ca în cazul anterior, se ajunge la următoarea expresie pentru concentraţia ionilor de H^+:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_w \cdot C}{K_b}} \qquad (8-40)$$

Astfel într-o soluţie de NH_4Cl de $C = 10^{-1}$ cu $K_b = 1{,}79 \cdot 10^{-5}$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-1}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 7{,}47 \cdot 10^{-6} \text{ şi } pH = 5{,}13$$

Gradul de hidroliză α va fi dat de relaţia:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_w}{K_b \cdot C}} \qquad (8-41)$$

Se observă în acest caz că prin scăderea concentraţiei sării, pH-ul creşte, o dată cu creşterea gradului de hidroliză. Cu creşterea temperaturii, creşte gradul de hidroliză, o dată cu scăderea pH-ului.

Hidroliza sărurilor provenite din acizi şi baze slabe:

$$(B^+ + A^-) + H_2O \rightleftharpoons BOH + HA$$

conduce la următoarea relaţie pentru constanta de hidroliză:

$$K_h = \frac{[BOH]\,[HA]}{[B^+]\,[A^-]\,[H_2O]} = \frac{K_{H_2O}}{K_a \cdot K_b} \qquad (8-42)$$

iar pentru concentraţia ionilor de $[H^+]$ la expresia:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_w \cdot K_a}{K_b}} \qquad (8-43)$$

Se observă că în acest caz, pH-ul depinde de tăria acidului şi bazei şi nu este influenţat de concentraţia sării:

Gradul de hidroliză este dat de relaţia:

$$\alpha = \sqrt{\frac{P_w}{K_a \cdot K_b}} \qquad (8-44)$$

adică cu creşterea temperaturii, creşte gradul de hidroliză şi pH-ul scade.

Scanned with OKEN Scanner

8.4.3. Soluțiile tampon

Din punct de vedere practic au mare importanță echilibrele care se stabilesc între amestecurile unui acid sau bază slabă (ca electrolit slab) cu sarea acestuia cu o bază sau acid tare (ca electrolit tare), deoarece *p*H-ul acestor sisteme rămîne practic neschimbat la adaosul unor cantități mici de bază sau acid, de unde și numele de sisteme tampon.

Să considerăm echilibrul protolitic în soluția unui acid slab:

$$AH+H_2O \rightleftharpoons A^- + [H_3O^+] \qquad K_p=\frac{[A^-]\,[H_3O^+]}{[HA]} \qquad (8-45)$$

de unde rezultă pentru concentrația ionilor $[H^+]$:

$$[H_3O^+]=K_p\frac{[HA]}{[A^-]}\simeq[H^+] \qquad (8-46)$$

În prezența unei sări cu anion comun, echilibrul se deplasează spre stînga, anionii provin practic integral din disocierea sării. Deci se poate nota:

$$[A^-]=C_{sare} \text{ și } [HA]=C_{acid}$$

Cu aceste notații relația (8—46) devine:

$$[H^+]=K_p\frac{C_{acid}}{C_{sare}} \text{ sau } pH=pK-\lg\frac{C_{acid}}{C_{sare}} \qquad (8-47)$$

Din cauză că *p*H-ul depinde de raportul acid/sare, modificări mici în concentrația partenerilor, practic nu schimbă *p*H-ul.

Aceste sisteme au deci capacitate de tamponare.

Să considerăm un amestec de $CH_3COOH+CH_3COONa$, dacă concentrațiile acidului și sării sînt egale și mici, deoarece $K_a=1{,}75\cdot10^{-5}$, *p*H-ul va fi:

$$pH=pK_a-\lg 1=pK_a=4{,}76$$

Dacă la 1 l de amestec tampon (ambii componenți fiind 0,1 *n*) se adaugă 1 cm^3 HCl *n*, concentrația ionilor de $[H^+]$ devine:

$$[H^+]=1{,}75\cdot10^{-5}\frac{0{,}05+0{,}001}{0{,}05-0{,}001}=1{,}75\cdot10^{-5}\cdot1{,}04$$

Aciditatea soluției s-a mărit față de valoarea inițială cu 4%. Dacă însă s-ar fi adăugat aceeași cantitate de HCl la 1 l H_2O, concentrația ionilor de hidrogen ar fi crescut de la 10^{-7} la 10^{-3}, adică de 10 000 ori.

În cazul unui amestec tampon de NH_4Cl+NH_4OH, dacă concentrațiile sării și bazei sînt egale și mici (0,1 *n*), deoarece $K_b=1{,}78\cdot10^{-5}$ rezultă:

$$pOH=pK_b-\lg\frac{C_{bază}}{C_{sare}}=pK_b=4{,}75 \text{ și } pH=9{,}25$$

Și în acest sistem adaosuri mici de acid sau bază tare, modifică puțin *p*H-ul și *p*OH-ul, ca și în cazul anterior.

Prin folosirea diferitelor amestecuri de acizi sau baze slabe cu sărurile acestora cu parteneri tari, se pot realiza sisteme tampon cu *p*H bine determinat (de la 2 pînă la 12, sau chiar cu valori zecimale) necesare în diferite studii de chimie analitică sau cercetări biochimice etc.

Scanned with OKEN Scanner

8.4.4. Indicatorii de pH

În general s-a constatat că spectrele de absorbţie (adică culoarea) la electroliţii slabi, diferă de cele ale ionilor corespunzători. Se numesc indicatori de *p*H sau acido-bazici, acele substanţe, a căror culoare depinde de *p*H-ul mediului.

Teoria elementară a indicatorilor a fost elaborată de Ostwald (1891). Modificarea de culoare este o consecinţă a deplasării echilibrului protolitic. Fie un indicator acid HInd, care disociază:

$$HInd \rightleftharpoons H^+ + In^- \text{ cu } K_a = \frac{[H^+][In^-]}{[HInd]} \text{ şi } pH = pK_a + \lg \frac{[In^-]}{[HInd]} \qquad (8-48)$$

Dacă se introduce gradul de disociere α al electrolitului, relaţia (8—48) devine:

$$pH = pK_a + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \qquad (8-49)$$

În figura (8—6) este reprezentată variaţia gradului de disociere α în funcţie de diferenţa $pH-pK$. Se observă că pentru:

$$\alpha = 0{,}5 \longrightarrow pH = pK$$

Modificarea continuă a *p*H-ului, duce la schimbarea raportului $\alpha/(1-\alpha)$ şi deci a culorii indicatorului. Intervalul de *p*H în care coloraţia indicatorului se modifică continuu, se numeşte domeniu de viraj. El se află pentru fiecare indicator în intervalul $pH = pK-1$ şi $pH = pK+1$, adică se extinde pe circa 2 unităţi de *p*H, în funcţie de valoarea *p*K-ului indicatorului. Acest interval se datoreşte faptului că ochiul sesizează diferenţa de culoare, doar cînd cantitatea transformată este cuprinsă între 10 şi 90%. De exemplu pentru 10% din molecule disociate, relaţia (8—49) devine:

$$pH = pK_a + \lg \frac{10}{90} \simeq pK_a + \lg \frac{1}{10} = pK_a - 1$$

respectiv pentru 90% din molecule disociate:

$$pH = pK_a + \lg \frac{90}{10} \simeq pK_a + \lg 10 = pK_a + 1$$

Virajul indicatorului se datoreşte unei schimbări profunde în structura moleculei, care depinde de concentraţia ionilor de H^+. De exemplu la nitrofenolaţi, anionul în prezenţa ionilor de H^+, trece într-o formă aci(galbenă) şi ulterior în nitrofenolul propriu-zis, care este un pseudoacid:

$$OC_6H_4NO_2^- + H^+ \rightleftharpoons OC_6H_4NO_2H \rightleftharpoons HOC_6H_4NO_2$$

Ca orice echilibru şi acesta este influenţat de concentraţia electroliţilor şi neelectroliţilor prezenţi. Deci în anumite condiţii, domeniul de viraj al indicatorilor se poate modifica.

Dacă se realizează amestecuri de mai mulţi indicatori se pot obţine aşa numiţii indicatori

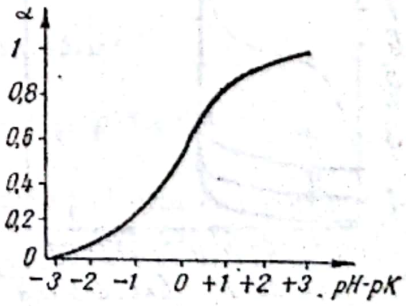


Fig. 8-6. Intervalul de viraj al unui indicator.

universali, care adăugați la o anumită soluție (în cantități foarte mici) în funcție de *p*H-ul acesteia, iau o anumită culoare, care se compară cu o scară etalon.

Tot cu ajutorul indicatorilor de *p*H se poate stabili punctul de echivalență în reacția de neutralizare între un acid și o bază. În acest caz indicatorul trebuie astfel ales încît punctul de echivalență al reacției să cadă în intervalul de viraj al indicatorului.

8.4.5. Titrarea acido-bazică

Titrarea unui acid cu o bază (sau invers) se bazează pe reacția de neutralizare între cei doi parteneri, care se realizează în mod controlat (volumetric), unul din reactivi avînd concentrație cunoscută.

Considerînd titrarea unei soluții de HCl 1*n* cu NaOH tot 1*n*, se urmărește procesul de neutralizare, prin calculul *p*H-ului la anumite momente:

inițial: $[H^+]=[HCl]=10^{0}=1$; $pH=-\lg[H^+]=0$

— cînd s-a neutralizat 90% din HCl: $[H^+]=10^{-1}$; $pH=1$;

— cînd s-a neutralizat 99% din HCl: $[H^+]=10^{-2}$; $pH=2$;

— la neutralizare completă: $pH=7$;

— la un exces de bază de 1%: $pOH=2$; $pH=12$;

— la un exces de bază de 10%: $pOH=1$; $pH=13$;

— la un exces de bază de 100%: $pOH=0$; $pH=14$.

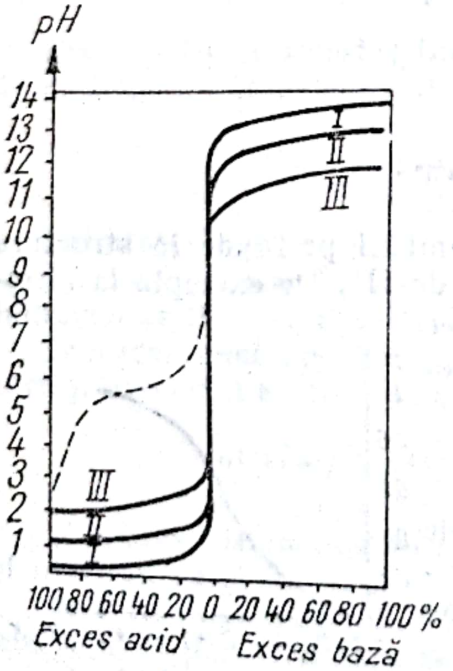


Fig. 8-7. Titrarea acizilor tari cu baze tari.

Se observă din figura (8-7) că în jurul punctului de echivalență saltul de *p*H este foarte brusc (curba 1 se referă la concentrația de 1 *n*, iar curbele II și III la concentrația de 10^{-1} și $10^{-2}n$).

În acest caz punctul de echivalență (dintre acid și bază) coincide cu punctul de neutralitate (*p*H=7), deoarece sarea unui acid tare cu bază tare nu hidrolizează. Saltul de *p*H fiind atît de brusc (extins pe 8—10 unități de *p*H), alegerea indicatorului nu este o problemă, acesta poate avea interval de viraj între *p*H=3 și 11.

La titrarea unui acid slab cu o bază tare, pe măsura creșterii concentrației sării care se formează, scade disocierea acidului slab. Să considerăm titrarea CH_3COOH 0,1 *n* cu NaOH tot 0,1 *n*. În momentul inițial *p*H-ul va fi:

$$[H^+]=\sqrt{K_a \cdot C}=\sqrt{1{,}8\cdot 10^{-5}\cdot 10^{-1}}=1{,}34\cdot 10^{-3};\ pH=2{,}88$$

Înaintea echivalenței, *p*H-ul este determinat de sistemul tampon. Astfel pentru 10% CH_3COOH neutralizat el va avea valoarea:

$$[H^+]=\frac{(100-10)\cdot 10^{-1}}{10\cdot 10^{-1}}\cdot 1{,}8\cdot 10^{-5}=1{,}8\cdot 9\cdot 10^{-5}=1{,}62\cdot 10^{-4};\ pH=3{,}8$$

pentru 90% CH_3COOH neutralizat, se obține:

$$[H^+]=\frac{10}{90}\cdot 1{,}8\cdot 10^{-5}=\frac{1}{9}\cdot 1{,}8\cdot 10^{-5}=1{,}9\cdot 10^{-6} \text{ și } pH=5{,}7$$

La punctul de echivalență, *p*H-ul este determinat de hidroliza sării:

$$[H^+]=\sqrt{\frac{P_w\cdot K_a}{C}}=\sqrt{\frac{10^{-14}\cdot 1{,}8\cdot 10^{-5}}{10^{-1}}}=1{,}33\cdot 10^{-9}\quad pH=8{,}87$$

După punctul de echivalență *p*H-ul este determinat de concentrația bazei tari, ca și în cazul anterior al titrării acidului tare cu bază tare. Se observă că variația *p*H-ului în domeniu acid este mai lentă decît în cazul anterior, datorită disocierii treptate a acidului slab, pe măsura neutralizării (curba punctată din figura 8-7). Saltul de *p*H este brusc doar între 7—11, de aceea se recomandă indicatori care au interval de viraj în acest domeniu (turnesol sau fenolftaleină).

O discuție analoagă se poate face în cazul titrării bazelor slabe cu acizi tari. În etapa inițială concentrația ionilor de OH^- este dată de relația (8—24), respectiv:

$$pH=14-\frac{1}{2}\ pK_b+\frac{1}{2}\lg C \qquad (8-50)$$

În timpul neutralizării este prezentată sarea de concentrație C_s și baza netitrată de concentrație b.

În cazul titrării bazei NH_4OH cu $K_b=\frac{[NH_4]^+[OH^-]}{[NH_4OH]}=1{,}8\cdot 10^{-5}$

concentrația ionilor: $[OH^-]=K_b\cdot\frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]}=K_b\cdot\frac{b}{C_s}=\frac{P_w}{[H^+]}$ (8—51)

de unde: $[H^+]=\frac{P_w\cdot C_s}{K_b\cdot b}$ sau $pH=14-\lg C_s+\lg b-pK_b$ (8—52)

La echivalență *p*H-ul este determinat de hidroliza sării:

$$[H^+]=\sqrt{\frac{P_w\cdot C}{K_b}}=\sqrt{\frac{10^{-14}\cdot 10^{-1}}{1{,}8\cdot 10^{-5}}}=7{,}47\cdot 10^{-6} \text{ și } pH=5{,}13$$

iar după echivalență de excesul de acid tare. Variația *p*H-ului în cazul titrării NH_4OH 0,1 *n* cu HCl de aceeași concentrație este redată în figura 8-8. Și în acest caz se observă că variația de *p*H este mai lentă în domeniul de exces al electrolitului slab (NH_4OH) titrat.

La titrarea acizilor slabi cu baze slabe, *p*H-ul inițial se calculează cu ajutorul relațiilor (8—23) sau (8—24), pentru diferitele etape de neutralizare

Scanned with OKEN Scanner

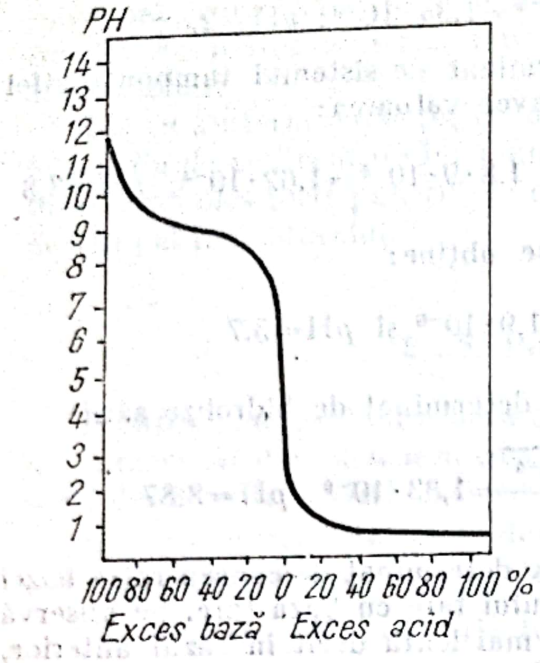


Fig. 8-8. Titrarea bazelor slabe cu acizi tari.

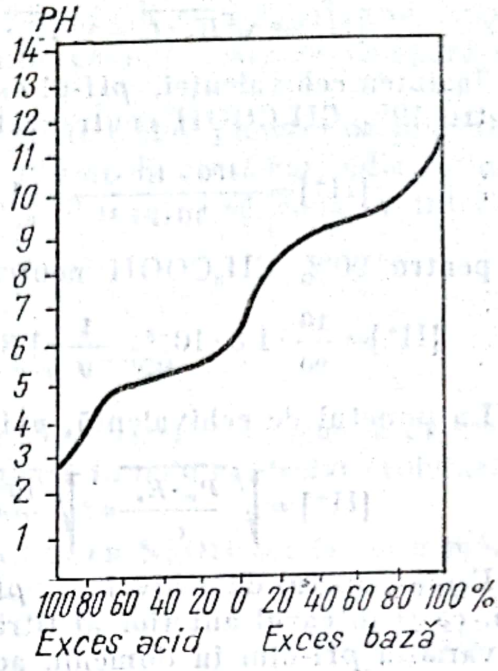


Fig. 8-9. Titrarea acizilor slabi cu baze slabe.

se foloseşte relaţia corespunzătoare sistemelor tampon (8—47), iar la echivalenţă se ţine cont de *p*H-ul de hidroliză al sării (8—43). Pentru cazul titrării CH_3COOH 0,1 *n* cu NH_4OH 0,1 *n*, variaţia *p*H-ului este trecută în figura (8-9). Se observă că saltul de *p*H este foarte mic la punctul de echivalenţă, ceea ce atenţionează alegerea indicatorului (care trebuie să vireze între *p*H 5 şi 9).

8.5. Teoria electroliţilor tari

Pornind de la teoria disociaţiei electrolitice a lui S. Arrhenius, s-a arătat că pentru echilibrul:

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+ \quad \text{cu} \quad K_d = \frac{[A^-]\,[B^+]}{[AB]} = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha} \qquad (8-10)$$

se poate considera în cazul cînd $\alpha << 1$, că $K_d = \alpha^2 \cdot C$. (8—53)

Cum K_d defineşte echilibrul de disociere depinzînd numai de temperatură, se observă că α variază invers cu concentraţia, astfel că produsul $\alpha\sqrt{C}$ se menţine constant. În tabelul 8-7 sînt redate pentru acidul acetic valorile lui α şi K_d, la diferite concentraţii. În tabelul 8-8 sînt redate valorile constantei de disociere pentru cîţiva electroliţi: NH_4OH, HCl, KOH şi KCl, la diferite concentraţii.

Comparînd cele două tabele se observă că acidul acetic şi hidroxidul de amoniu respectă legea de diluţie (8—53), deşi concentraţia se modifică de circa 10 000 ori. Paralel cu aceasta se constată o mare variaţie a constantei de disociere pentru HCl, KOH şi KCl, ceea ce arată că aceste substanţe nu se supun legii de diluţie.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 8–7

Disocierea CH_3COOH

concentrație (în moli/l)	α	$K_d \cdot 10^5$
0,0001	0,328	1,78
0,001	0,124	1,80
0,01	0,042	1,82
0,1	0,013	1,85

TABELUL 8–8

Disocierea electroliților tari și slabi

Concentrație în moli/l	$K_{NH_4OH} \cdot 10^5$	K_{HCl}	K_{KOH}	K_{KCl}
0,0001	1,06	0,012	0,009	0,013
0,001	1,56	0,125	0,05	0,045
0,01	1,68	0,36	0,21	0,15
0,1	1,92	1,12	0,74	0,52
1	1,40	3,02	2,6	2,33

În timp ce CH_3COOH și NH_4OH fac parte din categoria electroliților slabi, HCl, KOH și KCl sînt electroliți tari, lor nu li se poate aplica legea echilibrului de disociere (8—10). Prin dizolvare în apă electroliții tari disociază total, echilibrul de disociație fiind deplasat spre dreapta, în timp ce electroliții slabi disociază parțial, avînd un grad de disociere α, care variază cu concentrația (tinzînd spre 1 la diluție infinită).

Un alt argument pentru clasificarea electroliților în tari și slabi, este comportarea lor față de legea lui Lambert-Beer. În timp ce electroliții tari respectă această lege (la ei extincția variază liniar cu concentrația) electroliții slabi prezintă abateri de la această lege, deoarece cu variația concentrației, se modifică gradul de disociere α și deci și structura moleculară.

Între aceste două categorii extreme de electroliți există și intermediari, care fac trecerea prin comportarea lor, numindu-se electroliți mijlocii.

Toți electroliții prezintă abateri de la mărimile coligative; presiune osmotică, denivelare crioscopică și ebulioscopică. S-a arătat că numărul de ioni ν proveniți din disocierea unei molecule, este legat de factorul lui Van't Hoff i, prin relația (8—5). Pentru electroliții tari α fiind 1, rezultă că ν trebuie să fie egal cu i.

Experiența arată însă că $i < \nu$, iar raportul subunitar:

$$\frac{i}{\nu} = f_0 \qquad (8-54)$$

se numește factor osmotic și tinde spre 1 la diluția infinită.

Această comportare a electroliților tari se explică prin faptul că ionii proveniți din disocierea moleculelor, nu contribuie pe măsura numărului lor la mărimile coligative. Factorul osmotic f_0, reprezintă fracțiunea din numărul total de ioni, care se manifestă liber în soluție.

Lucrările lui N. Bjerrum (1909) și ulterior ale lui Debye-Hückel (1923) au luat în considerare fenomenul de stînjenire electrostatică dintre ioni, care scade aparent numărul acestora, deși disocierea este practic totală.

Un anumit ion crează în jurul său un cîmp electrostatic, care atrage o atmosferă de ioni de semn contrar. În absența unui cîmp electric exterior, atmosfera de ioni este simetrică. Ionii din atmosferă se pot interschimba; mișcarea termică destramă atmosfera ionică, dar ea se reface, continuu astfel încît fiecare ion poate fi considerat succesiv, atît centrul atmosferei, cît și component periferic al ei. Atmosferă ionică stînjenește libertatea de mișcare a ionilor, făcînd ca mobilitatea lor să scadă și activitatea soluției să fie mai

Scanned with OKEN Scanner

mică decît concentraţia ei reală ($a=f\cdot c$). Factorul de activitate subunitar tinde spre 1, la diluţie infinită, cînd stînjenirile electrostatice scad, ionii fiind mai rari în soluţie.

Considerăm un cation care generează o atmosferă ionică. Fie φ_i, potenţialul electric dintr-un punct P la distanţa r de ionul central pozitiv şi φ_n, potenţialul atmosferei ionice în acel punct.

Deci potenţialul total la distanţa r va fi:

$$\varphi=\varphi_i+\varphi_n \tag{8—55}$$

Legea de distribuţie a particulelor într-un cîmp de potenţial variabil, ne dă pentru numărul de ioni dN_i, din elementul de volum dv, valoarea:

$$dN_i=N_i e^{-\frac{\varphi e_i}{KT}} dv \tag{8—56}$$

unde: N_i — este numărul ionilor din unitatea de volum;

e_i — este sarcina ionilor de valenţă z_i ($e_i=z_i\cdot e=z_i\cdot 1{,}67\cdot 10^{-19}$ c);

K — este constanta lui Boltzman şi

T — temperatura absolută.

Produsul φe_i reprezintă energia de interacţie electrostatică a ionului de sarcină e_i în cîmpul de potenţial φ, în timp ce produsul KT este energia termică.

Sarcina acestor ioni va fi dată de produsul:

$$e_i dN_i=e_i N_i e^{-\frac{\varphi e_i}{KT}} dv \tag{8—57}$$

Ţinînd cont că sarcina totală este egală cu densitatea de sarcină corespunzătoare elementului de volum dv, se obţine:

$$\rho dv=\Sigma e_i dN_i=\Sigma e_i N_i e^{-\frac{\varphi e_i}{KT}} dv \tag{8—58}$$

de unde:

$$\rho=\Sigma e_i N_i e^{-\frac{\varphi e_i}{KT}} \tag{8—59}$$

Ţinînd cont că energia electrostatică φe_i este mult mai mică decît cea termică KT, se poate dezvolta exponenţiala în serie şi opri la primii doi termeni

$$e^{-\frac{\varphi e_i}{KT}}=1-\frac{\varphi e_i}{KT} \tag{8—60}$$

Înlocuind exponenţiala (8—60) în ecuaţia (8—59), se obţine:

$$\rho=\Sigma e_i N_i-\frac{\varphi}{KT}\Sigma N_i e_i^2 \tag{8—61}$$

Deoarece soluţia în ansamblu este neutră, rezultă că:

$$\Sigma e_i N_i=0 \quad \text{iar} \quad \rho=-\frac{\varphi}{KT}\Sigma N_i e_i^2 \tag{8—62}$$

Scanned with OKEN Scanner

şi se observă că atmosfera ionică în jurul unui ion pozitiv este negativă. Expresia (8—62) pentru ρ trebuie să verifice ecuaţia lui Poisson, care leagă potenţialul electrostatic φ, de densitatea de sarcină ρ, într-un mediu cu constanta dielectrică ε.

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \tag{8—63}$$

Deci: $$\Delta\varphi = \frac{\varphi}{\varepsilon KT}\sum N_i e_i^2 = \chi^2\varphi \tag{8—64}$$

unde s-a notat: $$\chi^2 = \frac{1}{\varepsilon KT}\sum N_i e_i^2 \tag{8—65}$$

Ecuaţia diferenţială (8—64) admite o soluţie particulară de forma:

$$\varphi = \frac{A}{r} e^{-\chi r} \tag{8—66}$$

Pentru a afla valoarea constantei A, facem consideraţia că la $r \to 0$, potenţialul ionului central se reduce la:

$$\varphi = \varphi_i = \frac{e_i}{\varepsilon r} = \frac{A}{r} e^{-\chi r} \tag{8—67}$$

respectiv:

$$\frac{e_i}{\varepsilon r} = A e^{-\chi r} \text{ iar } \underset{r \to 0}{} \quad A = \frac{e_i}{\varepsilon} \tag{8—68}$$

Înlocuind valoarea lui A în ecuaţia (8—66) se obţine:

$$\varphi = \frac{e_i}{\varepsilon} e^{-\chi r} = \frac{e_i}{\varepsilon r} - \frac{e_i}{\varepsilon r}(1 - e^{-\chi r}) = \varphi_i + \varphi_n \tag{8—69}$$

În relaţia (8—69) s-a făcut un simplu artificiu, prin care se observă că cele două componente ale potenţialului φ sînt:

$\varphi_i = \frac{e_i}{\varepsilon r}$ cea determinată de ionul central la distanţa r,

$$\varphi_n = -\frac{e_i}{\varepsilon r}(1 - e^{-\chi r}) \tag{8—70}$$

cea determinată de atmosfera ionică.

În cazul soluţiilor diluate produsul χr fiind mic, se poate dezvolta în serie exponenţiala:

$$e^{-\chi r} = 1 - \chi r \tag{8—71}$$

Prin înlocuire în (8—70) se obţine relaţia:

$$\varphi_n = -\frac{e_i}{\varepsilon r}\chi r = -\frac{e_i}{\varepsilon \frac{1}{\chi}} \tag{8—72}$$

Scanned with OKEN Scanner

din care se vede că $1/\chi$ este raza atmosferei ionice, cu dimensiuni de ordinul lui 10^{-8} cm. Valoarea lui χ depinde de concentrația și valența ionilor (8—65). Dacă se consideră o soluție cu n_i moli dizolvați în volumul v, numărul de ioni pe unitatea de volum va fi:

$$N_i = \frac{n_i \mathfrak{N}}{1000\ v} = C_i \frac{\mathfrak{N}}{1000} \qquad (8-73)$$

$\mathfrak{N}$ fiind numărul lui Avogadro.

Înlocuind pe (8—73) în (8—65) se obține:

$$\chi = \sqrt{\frac{\mathfrak{N}\ e^2}{1000 \varepsilon K T} \sum C_i z_i^2} = \text{const.} \sqrt{J} \qquad (8-74)$$

Suma $\sum C_i z_i^2 = J$ (8—75)

se numește tăria ionică a soluției.

Se vede că grosimea atmosferei ionice depinde de tăria ionică a soluției J (suma produselor dintre concentrațiile și pătratele sarcinilor tuturor ionilor prezenți în soluție).

8.5.1. Calculul factorului de activitate mediu

Revenind la formula potențialului chimic μ:

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a = \mu^0 + RT \ln C + RT \ln f \qquad (8-76)$$

se vede că diferența între cele două potențiale chimice este:

$$\mu_{real} - \mu_{ideal} = RT \ln f = E_i \qquad (8-77)$$

unde μ_{real} este potențialul chimic exprimat în funcție de activități, iar μ_{ideal} este potențialul chimic exprimat în funcție de concentrații. Relația (8—77) arată că diferența, reprezintă energia de interacție electrostatică a ionilor din atmosfera ionică, care provoacă abaterea de la sistemul ideal.

$$E_i = \varphi_n e_i = -\frac{e_i^2}{\varepsilon} \chi = RT \ln f \qquad (8-78)$$

Exprimînd sarcina ionilor e_i, ca produs între valența z_i și e, sarcina electronului și ținînd cont de relația (8—75) pentru χ, se obține:

$$\ln f = -z_i^2 \text{const} \sqrt{J} = -z_+ z_- \text{ const } \sqrt{J} \qquad (8-79)$$

(dacă se ține seama de perechea de ioni pozitivi și negativi),

sau: $$-\lg f_\pm = \text{const } z_+ z_- \sqrt{J} \qquad (8-80)$$

Pentru $z_+ = z_- = 1$ și 25°C, constanta are valoarea 0,51, iar $f_\pm$ este un factor de activitate mediu, deoarece nu se poate determina f pentru fiecare ion în parte.

Să exemplificăm influența forței ionice a soluției, prin calculul factorului de activitate la o soluție de HCl 10^{-3} n, în două situații diferite: în absența și în prezența unei soluții de NaCl 0,1 n.

Scanned with OKEN Scanner

În primul caz: $-\lg f = 0{,}51\sqrt{0{,}001+0{,}001} = 0{,}51\sqrt{0{,}002} = 0{,}0228$

respectiv $f = 0{,}949$

În al doilea caz: $-\lg f = 0{,}51\sqrt{0{,}002+0{,}2} = 0{,}51\sqrt{0{,}202} = 0{,}2292$

respectiv $f = 0{,}5899$

Se poate vedea ce influență mare are electrolitul străin asupra factorului de activitate mediu al unei soluții.

8.5.2. Influența forței ionice asupra unor echilibre

Considerăm echilibrul de disociere:

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+ \text{ cu } K_a = \frac{a_+ a_-}{a_0} = \frac{C_+ C_-}{C_0} \cdot \frac{f_+ f_-}{f_0} \qquad (8-81)$$

unde s-au notat cu semnele +, − și 0 ionii pozitivi, negativi și moleculele neutre, rămase nedisociate. Dacă se logaritmează se obține:

$$\lg K_a = \lg K_c + \lg (f_\pm)^2 = \lg K_c + 2 \lg f_\pm \qquad (8-82)$$

(deoarece factorul de activitate al moleculelor neutre f_0, este unitar) sau:

$$\lg K_a = \lg K_c - 2 \cdot 0{,}51\sqrt{J} = \lg K_a - \sqrt{J} \qquad (8-83)$$

Deoarece constanta termodinamică de echilibru K_a are valoare riguros constantă, rezultă că la creșterea tăriei ionice a soluției (J) crește și K_c, adică disocierea electrolitului. Această influență pe care o exercită ionii străini asupra unui echilibru chimic, se numește efect salin. De aceea cînd se indică constanta unui echilibru, se cere să se precizeze forța ionică la care s-au făcut determinările. Cel mai corect se fac determinările la diferite forțe ionice și se extrapolează pentru $\sqrt{J} \to 0$, cînd se obține constanta termodinamică de echilibru K, independentă de forța ionică.

Dacă ne referim la produsul ionic al apei P_w, în prezența unor săruri străine trebuie să se țină cont de forța ionică a soluției:

$$P_w = C_{H^+} C_{OH^-} f_\pm^2 \qquad (8-84)$$

Logaritmînd și înlocuind factorul mediu de activitate, se obține:

$$\lg P_w = \lg C_{H^+} + \lg C_{OH^-} - 2 \cdot 0{,}51\sqrt{J} \qquad (8-85)$$

sau $\lg P_w = \lg (|H^+| \, |OH^-|) - \sqrt{J}$ (8−86)

Se vede că produsul concentrațiilor ionilor de H^+ și OH^- crește o dată cu creșterea lui J, deoarece P_w este riguros constant.

În cazul sărurilor greu solubile, s-a văzut că acestea se caracterizează prin produsul de solubilitate P_s, constant:

$$P_s = a_x^+ a_y^- = C_x^+ C_y^- f_\pm^2 \qquad (8-87)$$

în cazul unui precipitat de forma XY. Notînd produsul concentraţiilor

$$P_c = /X^+/\ /Y^-/ = C_x{}^+ C_y{}^- \qquad (8-88)$$

şi logaritmînd expresia (8—87) se obţine:

$$\lg\ P_s = \lg\ P_c + 2\lg f_\pm \qquad (8-89)$$

respectiv: $\lg P_s = \lg P_c - 2 \cdot 0{,}51\ \sqrt{J} = \lg P_c - \sqrt{J}$ (8—90)

Cum produsul de solubilitate P_s este constant, rezultă că produsul concentraţiilor P_c va creşte odată cu forţa ionică a soluţiei. Aceasta înseamnă că adaosul de ioni străini duce la creşterea solubilităţii unui precipitat (la capitolul 8.4.1 s-a arătat că solubilitatea unui precipitat scade la adaos de ion comun). În concluzie excesul de reactivi pentru precipitări nu trebuie să fie exagerat de mare.

Forţa ionică are importanţă şi pentru solubilitatea neelectroliţilor. Şi în cazul lor are loc o modificare a factorului de activitate la concentraţii mari. Dacă substanţa are o constantă dielectrică mai mică decît a apei (cum e cazul multor substanţe organice) atunci din cauza legării apei de către ioni, activitatea substanţei dizolvate va fi mai mare şi va depăşi valoarea de saturaţie, deci solubilitatea va scădea. Acest fenomen îşi găseşte aplicaţia în chimia organică şi se numeşte salifiere. Substanţele rezultate din sinteze, se precipită deseori din soluţiile apoase sau alcoolice prin adaos masiv de sare de bucătărie.

Scanned with OKEN Scanner

9

CONDUCTIBILITATEA SOLUȚIILOR DE ELECTROLIȚI

Bazat pe constatarea că soluțiile care conduc curentul electric prezintă abateri ale mărimilor coligative superioare celor calculate conform concentrației, S. Arhenius a elaborat în 1887 teoria disociației electrolitice. Conform acestei teorii, la dizolvarea în apă a acizilor, bazelor sau sărurilor, moleculele lor se desfac în ioni, indiferent dacă legătura intramoleculară a fost ionică (electroliți reali) sau covalent polară (electroliți potențiali). Disocierea ionică este o reacție reversibilă, al cărui echilibru poate fi deplasat, după cum s-a văzut la studiul electroliților tari și slabi, în funcție de natura electrolitului sau a dizolvantului, de concentrația soluției, de temperatură sau de prezența altor substanțe.

Ionii proveniți prin procesul de disociere electrolitică au o mișcare guvernată de legi statistice. În cazul electroliților slabi, procesul de disociere reversibil poate fi influențat de concentrație, temperatură sau alte substanțe străine.

La electroliții tari, deși disocierea este practic totală, se realizează anumite agregate, care se fac și se desfac continuu. Echilibrul între tendința de creștere a entropiei prin dezordonarea aranjării ionilor în soluție și tendința de scădere a energiei libere prin realizarea atmosferei ionice, poate fi și de această dată influențat de concentrația soluției, de variația temperaturii sistemului și prin intervenția altor substanțe.

Toate aceste considerații sînt valabile în absența unui cîmp electric exterior.

9.1. Viteza de migrare a ionilor

Sub influența unui cîmp electric exterior, ionii se vor deplasa spre electrodul de semn contrar, fenomen care poartă numele de migrarea ionilor. Viteza de deplasare a ionilor sub acțiunea cîmpului electric, depinde de forța care acționează asupra lor și de rezistența opusă de mediu. Aceasta la rîndul ei va depinde de frecarea ionului în timpul deplasării, de volumul său, de acțiunile electrostatice ale celorlalți ioni, de viscozitatea dizolvantului etc.

Mișcarea ionului devine uniformă, cînd forța de frecare F_f egalează forța electrostatică F_e. Dacă se consideră ionul de formă sferică, forța de frecare este dată de legea lui Stokes:

$$F_f = 6\pi r\eta v = Rv \text{ sau } v = \frac{F_f}{R} \qquad (9-1)$$

unde: η — este viscozitatea mediului; r — raza ionului;
v — viteza de deplasare și R — coeficientul de frecare.

Scanned with OKEN Scanner

Forța de interacțiune electrostatică pentru fiecare ion va fi produsul dintre cîmpul electric E și sarcina ionului ze:

$$F_+ = z_+ eE = z_+ e\frac{dV}{dx} \quad \text{și} \quad F_- = z_- e\frac{dV}{dx} \tag{9—2}$$

unde $\frac{dV}{dx}$ este gradientul de potențial electric care măsoară cîmpul E.

Ținînd cont că: $F_f = F_e = F_\pm$ (9—3)

se obține pentru viteza unui ion expresia:

$$v_+ = \frac{z_+ e}{R_+}\frac{dV}{dx} = U_+\frac{dV}{dx} \quad \text{și} \quad v_- = \frac{z_- e}{R_-}\frac{dV}{dx} = U_-\frac{dV}{dx} \tag{9—4}$$

unde s-a notat viteza de migrare a ionului cu expresia:

$$\frac{z_\pm e}{R_\pm} = U_\pm \tag{9—5}$$

Relația (9—4) arată că viteza de migrare a unui ion $U_\pm$, reprezintă viteza de deplasare într-un cîmp electric de 1 volt/cm.

Viteza de migrare se exprimă în $cm^2V^{-1}s^{-1}$ și depinde numai de sarcina ionului și de rezistența soluției (9—5), spre deosebire de viteza de deplasare $v_\pm$ care depinde și de gradientul de potențial (9—4).

Vitezele de migrare se pot determina direct la ionii colorați, dacă se folosește un tub în formă de U, în care s-a introdus soluția de cercetat, ($KMnO_4$) și deasupra o soluție de KCl, astfel încît cele două să nu se amestece (figura 9-1). Dacă la cele două capete ale tubului se introduc doi electrozi de Pt, la trecerea curentului se va observa o deplasare a limitei de demarcație dintre cele două soluții, datorită deplasării către electrozi a ionilor de K^+ și MnO_4^- (colorat). Dacă după 15 minute, denivelarea în cele două ramuri ale tubului este de 3,7 cm, curentul avînd o tensiune de 110 volți și electrozii fiind la o distanță de 30 cm, viteza de migrare va fi:

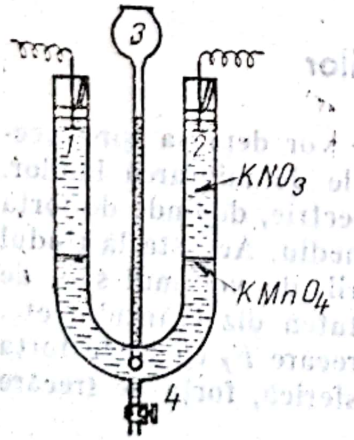


Fig. 9-1. Aparat pentru determinarea vitezelor de migrare ale ionilor: 1 și 2 — electrozi de Pt, 3 — pîlnie, 4 — robinet de scurgere.

$$U_{MnO_4^-} = \frac{3{,}7 \cdot 30}{2 \cdot 900 \cdot 110} = 5{,}6 \cdot 10^{-4}\ cm^2V^{-1}s^{-1}$$

În tabelul 9-1 sînt date vitezele de migrare pentru unii ioni la 25°C. Se observă că ionii de H^+ și OH^- au o viteză de migrare cu un ordin de mărime mai mare decît ceilalți ioni. Se mai observă că viteza de migrare crește cu sarcina ionilor și scade cu raza ionică. Viteza de migrare mică a ionului Li^+ se datorește hidratării lui. Mobilitatea mare pe care o au ionii de H^+ și OH^- se datorește faptului că ei sînt ioni comuni cu dizolvantul (H_2O). Din această cauză mecanismul de conducere al curentului electric la acești ioni este diferit de al celorlalți ioni. Este posibil un mecanism de transport prin schimb de protoni de la moleculă la moleculă, legate între ele

Scanned with OKEN Scanner

Viteze de migrare (în $cm^2V^{-1}s^{-1}$) TABELUL 9–1

Cation	U_+ ($cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$)	Anion	U_- ($cm^2\,V^{-1}\,s^{-1}$)
H^+	0,00362	OH^-	0,00205
K^+	0,00076	Br^-	0,00081
NH_4	0,00076	I^-	0,00080
Na^+	0,00058	Cl^-	0,00079
Li^+	0,00038	ClO_4^-	0,00070
Ba^{2+}	0,00066	So_4^{2-}	0,00082
Mg^{2+}	0,00056	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,0011

prin punți de hidrogen. Pentru această idee pledează faptul că și în alți solvenți ale căror molecule sînt capabile de a accepta protoni, mobilitatea hidrogenului este mărită. În acești solvenți (ca alcooli, acetonă, piridină etc.) nu se găsesc ioni H^+ liberi, ci solvatați ($CH_3OH_2^+$).

9.2. Numere de transport

Vitezele de migrare ale ionilor fiind diferite, ei nu vor contribui în aceeași măsură la transportul curentului. Pentru a pune în evidență ce se întîmplă în soluție datorită vitezelor de migrare diferite ale ionilor, s-a imaginat următoarea experiență (H i t t o r f):

Într-o celulă de electroliză se consideră trei spații: anodic, catodic și intermediar, în care se află același număr (cinci perechi) de ioni (figura 9-2). Dacă presupunem că viteza de migrare a cationului este mai mare decît a anionului, astfel încît raportul vitezelor să fie de $v_+/v_-=3/2$, atunci în cursul electrolizei se vor deplasa diferențiat cantitativ, cationii și anionii. În timp ce cationii se deplasează cu trei locuri (în spațiul catodic vor fi în total 5+3 cationi), anionii se deplasează doar cu două locuri (în spațiul anodic vor fi 5+2 anioni). În spațiul intermediar nu se produce o schimbare a numărului de ioni. După descărcare la cei doi electrozi (se descarcă același număr de ioni la catod și la anod) se observă o diferență de concentrație în cele două spații: în cel catodic rămîn trei molecule disociate, în timp ce în cel anodic, rămîn doar două, din cinci cîte au fost inițial. Scăderea de concentrație este deci mai mare în spațiul anodic decît în cel catodic, astfel încît există un raport bine determinat între scăderea de concentrație într-un anumit spațiu (catodic sau anodic) și viteza de migrare a ionului (anion sau cation); scăderea concentrației electrolitului în spațiul catodic este proporțională cu viteza de mi-

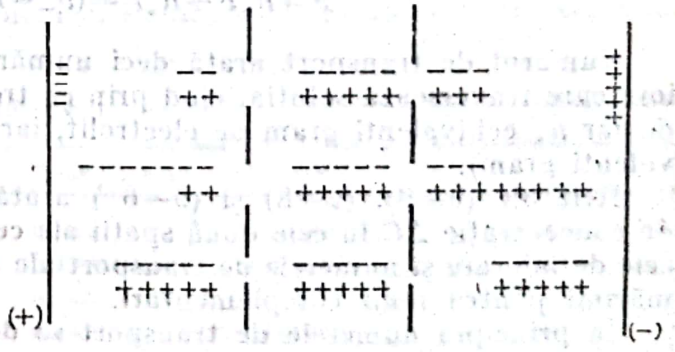


Fig. 9-2. Celulă de electroliză imaginată de H i t t o r f, cu spațiu anodic, catodic și intermediar.

Scanned with OKEN Scanner

grare a anionului și invers, conform relației:

$$\frac{\Delta C_+}{\Delta C_-}=\frac{v_-}{v_+} \qquad \text{sau} \qquad \Delta C_+ v_+ = \Delta C_- v_- \qquad (9-6)$$

Se mai constată că pentru un anumit electrolit, raportul dintre scăderea concentrației în cele două spații este independent de cantitatea de electricitate ce trece prin soluție.

Prin urmare la transportul curentului electric în soluție, anionii și cationii nu iau parte în măsură egală. Din totalul de 5 sarcini (în acest caz) două sînt transportate de anion și trei de cation. Deci din cantitatea totală de electricitate transportată prin soluție 0,4 părți (40%) îi revin anionului și 0,6 părți (60%) cationului. Aceste cifre diferă de la electrolit la electrolit și depind de vitezele ionilor componenți.

Fracțiunea de curent transportată de o specie de ioni se numește număr de transport, se notează cu n_+ și n_- și a fost introdusă de Hittorf. Pentru un electrolit binar este evident că:

$$n_+ + n_- = 1 \qquad (9-7)$$

Numărul de transport caracterizează cantitatea de electricitate transportată de o specie de ioni, fiind proporțională cu viteza sa de migrare:

$$n_+ = \frac{U_+}{U_+ + U_-} \quad \text{și} \quad n_- = \frac{U_-}{U_- + U_+} \qquad (9-8)$$

respectiv:

$$\frac{n_+}{n_-}=\frac{U_+}{U_-} \qquad (9-9)$$

În timp ce vitezele de migrare ale ionilor sînt caracteristice pentru fiecare specie de ioni, independent de compoziția soluției în care se află aceștia, numărul de transport al ionilor depinde de prezența altor ioni în soluție. De exemplu numărul de transport al ionului Cl^- în soluție de NaCl este $n_{Cl}=0{,}54$, în timp ce în soluția de HCl este $n_{Cl}=0{,}17$, ceea ce arată că dacă în soluția de NaCl, cei doi ioni transportă aproximativ părți egale de sarcină electrică, în soluția de HCl, ionul Cl^- transportă numai o cincime, în timp ce ionul de H^+ (cu o mai mare mobilitate) transportă patru cincimi.

Dacă printr-o soluție trece o cantitate de curent de un Faraday, anionii și cationii vor transporta fracțiuni proporționale cu numerele lor de transport:

$$F = n_- F + n_+ F = (n_- + n_+)F \qquad (9-10)$$

Numărul de transport arată deci numărul de echivalenți gram dintr-un ion, care traversează soluția, cînd prin ea trece un faraday (în spațiul anodic dispar n_+ echivalenți gram de electrolit, iar în cel catodic $n_-=(1-n_+)$ echivalenți gram).

Relațiile (9—9), (9—8) și (9—6) arată că prin determinarea variației de concentrație ΔC în cele două spații ale celulei Hittorf, se pot calcula vitezele de migrare și numerele de transport ale unor ioni, dacă se cunosc aceleași mărimi pentru ionii complementari.

În principiu numerele de transport se determină cu celule de electroliză de tip Hittorf, în care sînt separate spațiul anodic, catodic și intermediar. Cunoscîndu-se cantitatea de electricitate care trece prin celulă, se determină

Scanned with OKEN Scanner

prin titrare scăderea de concentraţie din cele două spaţii, în echivalenţi gram (E_+ şi E_-). Numărul de transport al cationului este dat de raportul dintre scăderea de concentraţie (în echivalenţi gram) din spaţiul anodic şi pierderea faradică totală ($E_+ + E_-$). Cunoscînd numărul de transport al cationului se poate afla şi al anionului. În figura 9-3 este redată o instalaţie cu care se pot măsura numerele de transport ale ionilor. Aparatul este format din spaţiul anodic 1 (separat prin dopul 2), spaţiul catodic 3 şi spaţiul intermediar 4, din care soluţia se scoate prin robinetul 5.

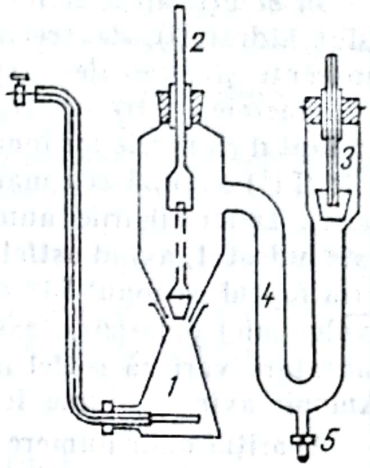


Fig. 9-3. Aparat pentru determinarea numerelor de transport: 1 – spaţiu anodic, 2 – dop pentru separarea spaţiilor, 3 – spaţiu catodic, 4 – spaţiu intermediar, 5 – robinet de scurgere.

În cazul electrolizei $AgNO_3$, Hittorf a găsit următoarele valori: la trecerea prin soluţie a 96,5 C (0,001 F) s-au depus pe catod 107,9 mg Ag (56,2 din spaţiul catodic şi 51,7 din cel anodic). Raportul $51,7/56,2 = U_+/U_-$ reprezintă raportul vitezelor de migrare ionice.

Numărul de transport al cationului va fi dat de raportul:

$$n_+ = \frac{51,7}{107,9} = 0,48 \quad \text{de unde} \quad n_- = 0,52$$

Viteza de migrare a ionului Ag^+ fiind: $U_+ = 5,4 \cdot 10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$ se poate calcula viteza de migrare a ionului NO_3^-.

$$U_- = U_+ \cdot \frac{1-n}{n_+} = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

În cazul soluţiei de $KMnO_4$, pe aceeaşi cale s-au determinat numerele de transport: $n_- = 0,45$ şi $n_+ = 0,55$. Cunoscîndu-se viteza de migrare (determinată cu ajutorul aparatului din figura (9-1) pentru ionul MnO_4^-: $U_- = 5,6 \cdot 10^{-4}$ $cm^2V^{-1}s^{-1}$, se poate calcula viteza de migrare a ionului K^+:

$$U_+ = 5,6 \cdot 10^{-4} \frac{1-0,45}{0,45} = 6,6 \cdot 10^{-4} \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

În tabelul 9-2 sînt date numerele de transport ale cationului (n_+) pentru cîţiva electroliţi la diferite concentraţii. Pentru $c = 0$ valoarea lui n_+ s-a aflat prin extrapolare.

Numere de transport n_+ TABELUL 9–2

Electrolit	Concentraţie 0	0,01n	0,1n	1n
HCl	0,821	0,825	0,831	0,841
KCl	0,491	0,490	0,489	0,488
NaCl	0,396	0,392	0,385	—
$AgNO_3$	0,466	0,465	0,468	—
NaOH	0,196	—	0,157	0,173

Scanned with OKEN Scanner

În soluții apoase, ionii transportă un anumit număr de molecule de apă (sînt hidratați), de aceea numerele de transport obținute experimental sînt aparente și nu reale. Experiența arată că viteza cationilor monovalenți, ca și numerele de transport, cresc de la Li^+ la Cs^+, ceea ce este în contradicție cu faptul că razele lor ionice cresc în aceeași ordine. Logic este ca ionul cel mai mic (Li^+) să aibă cea mai mare viteză de migrare (respectiv număr de transport). Determinările numerelor de transport arată că în soluție, ionul Li^+ este hidratat, avînd astfel un volum mai mare. Hidratarea puternică se explică prin faptul că ionul Li^+ creează în jurul lui un cîmp puternic (datorită volumului mic) polarizînd astfel un număr mare de molecule de apă. Gradul de hidratare variază astfel în raport invers cu volumul ionic (la sarcină egală). Anionii, avînd volume ionice mari, sînt mai puțin hidratați decît cationii.

Apariția unor numere de transport anormale, indică fenomene complexe în soluție. Astfel în soluția diluată de CdI_2 ionii Cd^{2+} și I^- conduc normal curentul electric. În soluția concentrată de CdI_2, apar autocomplecși: $2\,CdI_2 \rightleftharpoons /CdI_4/Cd \rightleftharpoons /CdI_4/^{2-} + Cd^{2+}$. În această situație transportul curentului electric îl fac ionii CdI_4^{2-} și Cd^{2+}. O primă consecință este că jumătate din cantitatea de cadmiu migrează spre anod. Pe de altă parte, viteza ionilor complecși CdI_4^{2-} este mai mare decît a ionilor Cd^{2+}, din cauza hidratării acestora din urmă.

În general cînd în urma electrolizei unei soluții de sare metalică, concentrația cationului crește, în jurul anodului, se desprinde concluzia că ionul metalic este conținut într-un anion complex.

9.3. Conductometria soluțiilor de electroliți

Proprietatea unui corp de a conduce curentul electric poate fi exprimată cantitativ prin conductibilitatea electrică sau prin inversul ei, rezistența electrică. Unitatea de măsură a rezistenței electrice este ohmul, Ω, definit ca rezistența unui conductor care permite trecerea unui curent de 1 A sub o tensiune de 1 V.

Rezistența unui conductor depinde de natura lui și de forma conductorului. Dacă notăm cu R rezistența, cu l lungimea și cu S, secțiunea conductorului, atunci între acestea este relația:

$$R = \rho \frac{l}{S} \qquad (9-11)$$

unde ρ este rezistivitatea sau rezistența specifică, care depinde de natura conductorului și reprezintă rezistența în ohmi, a unui conductor lung de 1 m și cu secțiunea 1 m^2 (adică de 1 m^3). Dimensiunile lui ρ sînt date de relația (9—11) (în $\Omega \cdot m$).

Inversul rezistenței este conductanța: $q = 1/R$ (9—12)

sau

$$q = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{s}{l} = \lambda \cdot \frac{s}{l} \qquad (9-13)$$

Scanned with OKEN Scanner

Scanned with OKEN Scanner

Rezistivităţi şi conductivităţi TABELUL 9–3

Substanţa	ρ (în $\Omega \cdot m$)	λ (în $\Omega^{-1} m^{-1}$)	Clasa
Ag	$1{,}66 \cdot 10^{-8}$	$602 \cdot 10^{+5}$	Conductori electronici sau metalici sau de ordinul I
Cu	$1{,}69 \cdot 10^{-8}$	$526 \cdot 10^{+5}$	
Au	$2{,}44 \cdot 10^{-8}$	$409 \cdot 10^{+5}$	
Pt	$10{,}0 \cdot 10^{-8}$	$100 \cdot 10^{+5}$	
Cărbune	$5000 \cdot 10^{-8}$	$0{,}2 \cdot 10^{+5}$	
NaCl top.	0,7	$3{,}73 \cdot 10^{2}$	Conductori electrolitici sau ionici sau de ordinul II
H_2SO_4 1N	2,5	$0{,}4 \cdot 10^{2}$	
KOH 1N	5,0	$0{,}2 \cdot 10^{2}$	
KCl 1 N	10,0	$0{,}1 \cdot 10^{2}$	
H_2O pură	$2{,}5 \cdot 10^{5}$	$4{,}0 \cdot 10^{-6}$	Izolatori sau dielectrici
Sticlă	$5{,}0 \cdot 10^{9}$	$2{,}0 \cdot 10^{-10}$	
S	$4{,}0 \cdot 10^{13}$	$2{,}5 \cdot 10^{-14}$	

unde $1/\rho$ reprezintă conductibilitatea specifică sau conductivitatea, adică conductibilitatea unui conductor de 1 m lungime şi 1 m^2 secţiune (se exprimă în $\Omega^{-1}m^{-1}$). În tabelul 9-3 sînt date rezistivităţile şi conductivităţile unor substanţe şi, în funcţie de acestea, clasa de conductori în care se încadrează.

Pentru măsurarea rezistenţei unui conductor de ordinul I se foloseşte montajul în punte Wheatstone (în curent continuu). În cazul electroliţilor nu se poate folosi curent continuu, deoarece acesta provoacă descompunerea soluţiei prin electroliză şi polarizarea electrozilor, modificînd rezistenţa. Pentru a se evita acest fenomen se foloseşte un curent alternativ de frecvenţă acustică (50—1000 Hz). Ca instrument de zero se foloseşte un receptor telefonic în care momentul de echilibrare a punţii este indicat de sunetul cu cea mai mică intensitate. Metoda de măsurare a rezistenţei soluţiilor cu aceste modificări îi aparţine lui W. Kohlrausch (1868) şi constă în compararea rezistenţei X a soluţiei de studiat (aflată într-o celulă de conductibilitate) cu o rezistenţă cunoscută.

În figura (9-4) este redată schema punţii Kohlrausch în curent alternativ. Prin AB s-a notat un fir calibrat de 1 m (din Pt, nichelină sau constantan), întins pe o riglă gradată. În C se află un cursor mobil care face legătura între instrumentul de zero (T) şi puntea AB. Echilibrul în punte se realizează cînd prin instrumentul de zero — casca telefonică — nu trece curent, adică cînd între punctele D şi C nu este diferenţă de potenţial. Aceasta presupune aceeaşi diferenţă de potenţial între punctele A şi D, respectiv A şi C, pe de o parte şi între punctele D şi B, respectiv B şi C, pe de altă parte. Notînd cu i şi i' intensităţile curentului în cele două braţe ale punţii, conform legii lui Kirchoff, avem:

$$iR = i'a \quad \text{şi} \quad iX = i'b \qquad (9-14)$$

unde segmentele a şi b sînt determinate de poziţia cursorului.

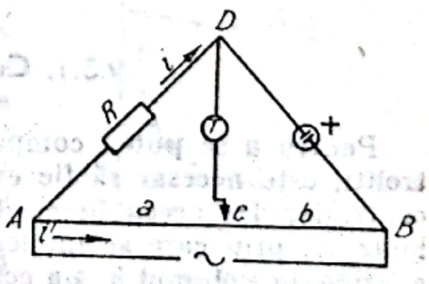


Fig. 9-4. Punte Kohlrausch.

Împărțind membru cu membru se obține relația:

$$\frac{R}{X}=\frac{a}{b} \qquad (9-15)$$

care permite calculul lui X cunoscînd pe a, b și R.

Celula de conductibilitate este un vas de sticlă prevăzut cu doi electrozi de Pt (plăcuțe puse față în față și acoperite cu negru de platină depus electrolitic, pentru a li se mări suprafața).

Rezistența X a celulei de conductibilitate este direct proporțională cu distanța l a plăcuțelor și invers proporțională cu suprafața S a plăcuțelor și cu conductivitatea λ a soluției. Deci:

$$X=\frac{l}{\lambda S} \quad \text{iar} \quad \lambda=\frac{l}{SX}=\frac{K}{X} \qquad (9-16)$$

unde $K=l/S$ se numește constanta vasului sau capacitatea de rezistență a celulei. Aceasta se determină pentru fiecare celulă (set de electrozi) cu ajutorul unei soluții de rezistență cunoscută, deoarece este mai dificil de determinat dimensiunile exacte ale electrozilor; cu ajutorul soluției etalon de KCl, la care se cunoaște λ, se măsoară X și se calculează astfel cu relația (9—16) raportul K.

În tabelul 9-4 sînt date valorile lui λ pentru diverse soluții de KCl, la diferite temperaturi (în $\Omega^{-1}cm^{-1}$). După cum se poate vedea din tabel, conductivitatea crește cu temperatura și scade cu scăderea concentrației, după cum era de așteptat.

La concentrații mici λ este mic deoarece numărul de ioni pe unitatea de volum este mic. Crescînd concentrația crește și numărul ionilor pe unitatea de volum, și deci valoarea conductivității λ. În soluții concentrate însă, s-a constatat că conductivitățile încep să scadă, la electroliții slabi din cauza scăderii gradului de disociere α, iar la electroliții tari din cauza stînjenirilor electrostatice.

TABELUL 9–4

Conductivitatea λ a soluției de KCl (în $\Omega^{-1}\ cm^{-1}$).

t°C	C=1 m	C=10^{-1} m	C=10^{-2} m
1°	$0{,}9252\cdot10^{-1}$	$1{,}148\cdot10^{-2}$	$1{,}147\cdot10^{-3}$
20°	$1{,}0207\cdot10^{-1}$	$1{,}167\cdot10^{-2}$	$1{,}278\cdot10^{-3}$
25°	$1{,}1180\cdot10^{-1}$	$1{,}288\cdot10^{-2}$	$1{,}413\cdot10^{-3}$

9.3.1. Conductibilitatea echivalentă

Pentru a se putea compara între ele conductibilitățile soluțiilor de electroliți, este necesar să fie exprimate printr-o mărime independentă de concentrație. De aceea în electrochimie s-a introdus conductibilitatea echivalentă Λ, prin care se înțelege conductibilitatea unei soluții de electrolit care conține în volumul v, un echivalent gram de substanță. Deoarece volumul se exprimă în litri, legătura între Λ și λ va fi:

$$\Lambda = 1000\,\lambda v = \frac{1000\lambda}{C} \qquad (9-17)$$

Conductibilitatea echivalentă Λ reprezintă conductibilitatea unei coloane de electrolit avînd grosimea de 1 cm şi secţiunea S (dintre cei doi electrozi) atît de mare încît să cuprindă un echivalent gram de substanţă (în volumul v) după cum se vede în figura 9-5. Volumul v se numeşte diluţie şi reprezintă volumul în litri, în care se află un echivalent gram de substanţă. El este inversul concentraţiei echivalente C.

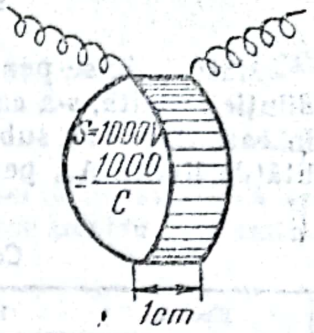


Fig. 9-5. Celulă de conductibilitate conţinînd un echivalent gram de electrolit.

Analog se exprimă conductibilitatea molară; în acest caz C reprezintă concentraţia molară a soluţiei.

Conductibilitatea echivalentă sau molară Λ este independentă de concentraţie, dacă nu se modifică starea moleculară a substanţei dizolvate, prin procesul de diluare.

În tabelul 9-5 sînt date valorile lui Λ în $\Omega^{-1}cm^2$ pentru diferiţi electroliţi, la cîteva concentraţii şi extrapolate pentru C=0. Se observă că în cazul electroliţilor tari Λ variază puţin cu diluţia, atingînd valori limită la $C=0$ (Λ_∞). Pentru electroliţii slabi Λ variază mult cu diluţia, în acest caz Λ_∞ nu

Conductibilitatea Λ pentru diferiţi electroliţi (în Ω^{-1} cm^2) TABELUL 9–5

Substanţa	1 *m*	0,1	0,01	0,001	0,0005	0
HCl	332,8	391,3	412,0	421,4	422,0	426,5
NaOH	198,0	221,0	238,0	244,7	245,6	247,7
CH_3COONa	49,1	72,9	83,8	88,5	89,2	91,0
CH_3COOH	1,32	5,2	14,3	47,6	71,6	390,7
CH_4OH	0,89	3,3	9,6	28,0	38,0	271,0

se mai poate determina pe cale conductometrică (prin extrapolare). Variaţia conductibilităţii echivalente cu concentraţia se poate observa diferenţiat pentru electroliţii tari şi slabi în figura 9-6. Variaţia lui Λ_c cu concentraţia pentru electroliţii tari (după cum se vede pentru soluţia de KCl) este bine redată de relaţia lui Kohlrausch:

$$\Lambda_c = \Lambda_\infty - A\sqrt{C} \qquad (9-18)$$

unde Λ_c este conductibilitatea la concentraţia C, iar A, o constantă. Prin extrapolare se obţine Λ_∞, conductibilitatea la diluţie infinită. Pentru electroliţii slabi (CH_3COOH sau NH_4OH), Λ_c variază foarte mult cu diluţia, iar Λ_∞ se determină pe altă cale (capitolul 9.3.2). Deci Λ_∞ este o mărime caracteristică fiecărui electrolit, care exprimă puterea conductoare a unui echivalent gram (sau mol) de electrolit, complet disociat la diluţie infinită. Ea se poate determina experimental (prin extrapolare) la electroliţii tari din determinările conductometrice şi prin calcul în cazul electroliţilor slabi.

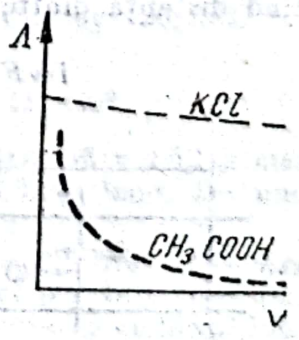


Fig. 9-6. Variaţia conductibilităţii echivalente Λ cu $\sqrt{C}$.

9.3.2. Legea migrării independente

Măsurîndu-se pentru o serie de substanţe conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită, s-a constatat că ea este o mărime aditivă fiind funcţie de ionii în care disociază substanţa respectivă. În tabelul 9-6 sînt date conductibilităţile limită Λ_∞ pentru cîteva perechi de ioni.

TABELUL 9-6

Conductibilitatea limită pentru cîţiva electroliţi

Electrolit	KCL	KNO_3	LiCl	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
$\Lambda_\infty(\Omega^{-1}cm^2)$	130,1	126,5	98,9	108,9	105,5	111,3

Pe baza acestor date W. Kohlrausch (1876) a enunţat legea migrării independente a ionilor, conform căreia conductibilitatea echivalentă la diluţie infinită a unei substanţe este suma a doi termeni, care la temperatură constantă şi pentru acelaşi dizolvant sînt caracteristici celor doi ioni componenţi (anionului şi cationului).

$$\Lambda_\infty = \Lambda_+ + \Lambda_- \qquad (9-19)$$

unde Λ_+ şi Λ_- se numesc mobilităţile ionilor respectivi.

Pentru demonstrarea acestei legi se face corelaţia dintre vitezele de migrare ale ionilor şi conductibilitatea electrolitului respectiv. Se consideră un cilindru de secţiune S, în care se află o soluţie de electrolit binar monovalent, de concentraţie C şi la capetele căruia se află doi electrozi. Intensitatea curentului, i, care trece prin electrolit, va fi dată de sarcina electrică ce străbate perpendicular planul S într-o secundă, deci va fi egală cu suma sarcinilor pozitive ce străbat secţiunea într-un sens şi a celor negative ce străbat secţiunea în celălalt sens, pe secundă figura 9-7. Dacă se ţine seama că 1 cm^3 conţine C/1000 ioni gram, că 1 atom gram transportă sarcina de F coulombi şi că într-o secundă trec prin suprafaţă toţi ionii care se află la distanţă v de plan (v fiind viteza de deplasare a ionilor), intensitatea curentului, egală cu sarcina electrică totală ce străbate secţiunea conductorului într-o secundă, va fi:

$$i = FS(v_+ + v_-)\frac{C}{1000} = FS(U_+ + U_-)\frac{dV}{dX}\frac{C}{1000} \qquad (9-20)$$

Notînd distanţa dintre electrozi cu $l = dx$, relaţia (9—20) devine:

$$i = F\frac{S}{l}(U_+ + U_-)\Delta V\frac{C}{1000} \quad (9-21) \text{ dacă } dV \simeq \Delta V$$

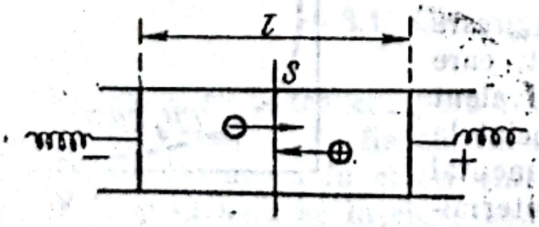


Fig. 9-7. Deplasarea ionilor în cîmp electric.

Din legea lui Ohm se ştie că: $q = 1/R = i/\Delta V$ de unde:

$$q = \frac{C}{1000}F(U_+ + U_-)\frac{S}{l} \qquad (9-22)$$

iar:

$$\lambda = \frac{C}{1000}F(U_+ + U_-) \qquad (9-23)$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv:

$$\Lambda=\frac{1000\,\lambda}{C}=F(U_+ + U_-)=\Lambda_+ + \Lambda_- \qquad (9-24)$$

unde s-au notat mobilităţile $\Lambda_+=FU_+$ şi $\Lambda_-=FU_-$ (9—25)

În acest raţionament s-a considerat electrolitul total disociat. Dacă se ţine cont şi de gradul de disociere α, relaţia (9—24) devine pentru o anumită concentraţie C:

$$\Lambda_c=\alpha(FU_+ + FU_-) \qquad (9-26)$$

La diluţie infinită $\alpha=1$, iar relaţia (9—26) devine:

$$\Lambda_\infty=FU_+ + FU_-=\Lambda_+ + \Lambda_- \qquad (9-27)$$

în care Λ_+ şi Λ_- se numesc mobilităţile ionilor respectivi. Legea lui Kohlrausch arată că fiecare specie de ioni contribuie cu aceeaşi cantitate, independent de prezenţa altor ioni în soluţie. Această lege este riguros valabilă doar la diluţie infinită; la concentraţii mai mari mobilităţile ionilor depind şi de concentraţie.

9.3.2.1. *Determinarea mobilităţii ionilor*

Dacă se înlocuieşte viteza de migrare a ionilor din expresia (9—25) în relaţia (9—8) se obţine:

$$n_+=\frac{\Lambda_+}{\Lambda_\infty} \quad \text{şi} \quad n_-=\frac{\Lambda_-}{\Lambda_\infty} \qquad (9-28)$$

Ecuaţia (9—28) arată că dacă se cunoaşte numărul de transport al unui ion şi se măsoară conductibilitatea limită a electrolitului (Λ_∞) se poate calcula mobilitatea ionului respectiv. Mobilitatea ionului partener se poate de asemenea calcula, cunoscînd aceleaşi date:

$$\Lambda_-=(1-n_+)\Lambda_\infty \quad (9-29) \quad \text{sau} \quad \Lambda_-=\Lambda_\infty-\Lambda_+ \qquad (9-30)$$

Astfel dacă se cunoaşte mobilitatea ionului Cl^-, măsurînd conductibilităţile limită ale unor soluţii de cloruri, se pot calcula mobilităţile tuturor cationilor parteneri. Dacă mobilitatea ionului Cl^- la 25°C este de 76,34 $\Omega^{-1}cm^2$, iar conductibilitatea limită pentru o soluţie de NaCl este de 126,45 $\Omega^{-1}cm^2$, rezultă că:

$$\Lambda_{Na^+}=\Lambda_\infty-\Lambda_-=126{,}45-76{,}34=50{,}11\ \Omega^{-1}cm^2$$

S-a văzut că numărul de transport al ionului de NO_3^- este 0,52 şi măsurîndu-se Λ_∞ pentru soluţia de $AgNO_3$ s-a găsit 133,32 $\Omega^{-1}cm^2$. De unde: $\Lambda_+=(1-0{,}52)\cdot 133{,}32=0{,}48\cdot 133{,}32=63{,}5\ \Omega^{-1}cm^2$.

În tabelul 9-7 sînt date mobilităţile unor ioni la diferite temperaturi şi concentraţii. Se constată creşterea mobilităţii cu temperatura, precum şi scăderea ei cu concentraţia electrolitului. De aceea valoarea mobilităţii ionice este corectă numai la diluţie infinită, cînd este valabilă legea migrării independente.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 9–7

Mobilitatea unor ioni (în Ω^{-1} cm²).

Ionul	Mobilitatea				
	la 0°C	la 18°C			la 25°C
	C=0	C=0	C=0,01	C=0,1	C=0
H^+	225,0	315,0	307,0	294,0	349,82
Li^+	19,1	33,4	30,8	25,7	38,69
Na^+	25,8	43,5	40,5	36,4	50,11
NH_4^+	40,3	64,0	—	—	73,7
OH^-	105,0	174,0	167,0	157,0	198,0
F^-	—	46,6	43,2	38,0	54,0
Cl^-	41,4	65,5	61,5	55,8	76,34

Mobilitățile ionilor se pot bine determina la electroliții tari, unde cu ajutorul legii lui Kohlrausch (9—18) se poate afla exact valoarea lui Λ_∞ (prin extrapolare).

În cazul electroliților slabi, la care nu se aplică legea (9—18), se procedează invers: se calculează Λ_∞ (care nu se poate determina experimental) prin însumarea mobilității ionilor, după legea (9—19). La rîndul lor mobilitățile ionilor se determină pentru electroliți tari. Astfel mobilitatea ionului OH^- se determină în soluții de baze tari (KOH, NaOH), iar a ionului NH_4^+ în soluții de săruri (NH_4Cl, NH_4NO_3), obținîndu-se valorile:

$$\Lambda_{OH^-}=198\ \Omega^{-1}cm^2 \text{ și } \Lambda_{NH_4^+}=73{,}7\ \Omega^{-1}cm^2$$

Făcînd suma lor se află Λ_∞ pentru NH_4OH: $\Lambda_\infty=271{,}7$, care nu s-ar putea obține prin extrapolare.

9.3.3. Variația conductibilității cu concentrația

S-a văzut că pentru electroliții tari conductibilitatea echivalentă este mare și crește puțin cu diluția, în timp ce pentru electroliții slabi este mică și crește foarte mult cu diluția.

Relația (9—26) arată că conductibilitatea echivalentă depinde la electroliții slabi, de gradul de disociere α și de mobilitățile ionilor componenți. Considerînd că mobilitatea ionilor nu se modifică cu diluția, rezultă că modificarea conductibilității echivalente cu concentrația, se realizează prin intermediul lui α. La diluție infinită $c\to 0$ și $\alpha\to 1$, devenind valabilă relația (9—27). Împărțind relația (9—26) la (9—27) se obține o ecuație care permite exprimarea gradului de disociere α în funcție de conductibilitățile electrolitului la două concentrații, C (care variază de la caz la caz) și limită, care caracterizează un anumit electrolit, corespunzînd disocierii totale

$$\alpha=\Delta_c/\Delta_\infty \qquad (9-31)$$

Înlocuind relația (9—31) în legea de diluție (8—10), se obține:

$$K_d=\Lambda_c^2\cdot C/\Lambda_\infty(\Lambda_\infty-\Lambda_c) \qquad (9-32)$$

Scanned with OKEN Scanner

ecuație care permite calculul constantei de disociere K_d a unui electrolit slab din măsurători de conductibilitate echivalentă.

Valorile lui α obținute pe cale conductometrică (9—31) concordă bine cu cele obținute prin măsurarea mărimilor coligative (8—5).

9.3.4. Conductibilitatea electroliților tari

Conductibilitatea echivalentă variază cu concentrația și la electroliții tari după legea empirică (9—18), care nu poate fi regăsită din legea de diluție, nici în ipoteza unei disocieri totale ($\alpha=1$). Acest lucru arată că dependența conductibilității echivalente de concentrație nu poate fi explicată prin disociație. Dealtfel s-a arătat că electroliții tari sînt total disociați.

Experimental s-a constatat că dreptele care reprezintă legea (9—18) au aceeași pantă pentru electroliți de același tip, panta crescînd pentru electroliții care conțin ioni polivalenți. Independența pantei de natura chimică a electrolitului și rolul important al sarcinii electrice sînt indicii ale unor interacțiuni electrostatice.

Dependența conductibilității de interacțiunile electrostatice se marchează prin introducerea unui factor de conductibilitate, f, care depinde de concentrație tinzînd spre 1 la diluție infinită:

$$\Lambda_c=f\cdot\Lambda_\infty \quad \text{sau} \quad f=\frac{\Lambda_c}{\Lambda_\infty} \tag{9—33}$$

Pentru electroliții de tărie mijlocie, trebuie să se țină seama atît de gradul de disociere, α, cît și de stînjenirile electrostatice exprimate de factorul f:

$$\Lambda_c=\alpha\cdot f\cdot\Lambda_\infty \tag{9—34}$$

Expresia (9—34) are o valabilitate generală. În cazul electroliților tari, α fiind 1, iar în cel al electroliților slabi $f=1$, se regăsesc cele două cazuri limită: (9—33) și (9—31).

Experimental, prin măsurarea variației lui Λ_c cu concentrația și extrapolarea la Λ_∞, se poate observa dacă este vorba de electroliți slabi (unde variația lui Λ_c este foarte mare) sau electroliți tari (unde variația lui Λ_c și deci diferența $\Lambda_\infty-\Lambda_c$ este mică).

Pentru explicarea conductibilității soluțiilor de electroliți tari, Onsager extinde teoria lui Debye-Hükel. Analiza deplasării unui ion înconjurat de un nor ionic, în cîmp electric, dezvăluie două efecte care sînt stînjenitoare: efectul electroforetic și efectul de relaxare (sau de asimetrie).

Efectul electroforetic constă în frînarea deplasării ionului central, datorită mișcării în sens opus a norului ionic în cîmpul electric, după cum se vede din figura 9-8, *a*. Norul ionic s-a reprezentat printr-un cerc, deși are o structură difuză, fără limite nete.

Efectul de relaxare se datorește faptului că la deplasarea ionului central din centrul norului, acesta

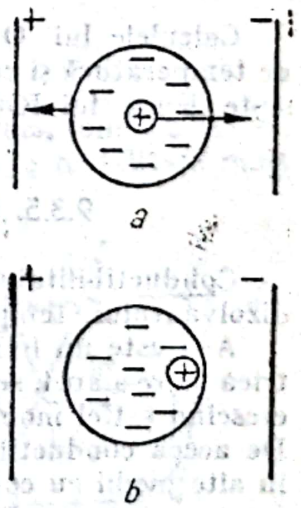


Fig. 9-8. Comportarea ionului central și norului ionic în cîmp electric.

își pierde simetria, după cum se vede în figura 9-8, *b*. În spatele ionului fiind mai multe sarcini de semn opus decît în fața sa, ionul central este tras înapoi și astfel conductibilitatea lui este micșorată. Bineînțeles că în noua poziție ionul central tinde să-și reformeze norul de simetrie sferică, dar acest proces necesită un timp τ, numit timp de relaxare. Această mărime caracterizează norul ionic, alături de raza norului, în toate fenomenele de transport în care are loc deplasarea ionilor sub acțiunea unui gradient de potențial (electric, chimic etc.). Asimetria norului va fi cu atît mai mare, cu cît este mai lung timpul de relaxare și cu cît este mai mare viteza de deplasare a ionului.

Viteza de deplasare a ionului, v, va fi dată de viteza lui în absența norului, v_0, din care se scade un termen de corecție Δv_{el} dat de efectul electroforetic și altul Δv_{as}, corespunzător efectului de asimetrie (relaxare):

$$v = v_0 - \Delta v_{as} - \Delta v_{el} \qquad (9-35)$$

Δv_{as} este proporțional cu viteza ionului v_0, astfel că se poate scrie

$$\Delta v_{as} = B' v_0 \qquad (9-36)$$

iar Δv_{el} este cu atît mai mare cu cît norul se deplasează mai ușor, adică cu cît viscozitatea mediului este mai mică:

$$\Delta v_{el} = \frac{C'}{\eta} \qquad (9-37)$$

$$\text{Deci:} \qquad v = v_0 (1 - B') - \frac{C'}{\eta} \qquad (9-38)$$

Constantele B' și C' depind de raza norului ionic χ și deci de $\sqrt{C}$. Cum conductibilitatea echivalentă e proporțională cu vitezele ionilor (9—24) relația (9—38) se poate scrie sub forma:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - \left(B'' \Lambda_\infty + \frac{C''}{\eta} \right) \sqrt{C} \qquad (9-39)$$

Calculele lui Onsager au permis aflarea lui B'' și C'', care depind de temperatură și constanta dielectrică a mediului, astfel încît în final se regăsește legea lui Kohlrausch (9—18), numai pentru concentrații mici.

9.3.5. Factorii care influențează conductibilitatea

Conductibilitatea electroliților este influențată de o serie de factori: natura dizolvantului, temperatura, cîmpul electric etc.

Apa este un bun dizolvant cu o mare putere ionizantă. Constanta dielectrică mare a apei, scade forța de atracție a ionilor de semn opus (relația (8—2)), crescînd astfel mobilitatea ionilor și deci conductibilitatea electrică a soluției. De aceea conductibilitatea electrică a soluțiilor apoase este mai mare, decît în alte medii cu constantă dielectrică mai mică. În cazul electroliților slabi, creșterea constantei dielectrice a mediului provoacă creșterea gradului de disociere α și odată cu aceasta și conductibilitatea soluției: În tabelul 9-8 sînt date gradele de disociere α pentru soluțiile de iodură de tetrametilamoniu, în diferiți solvenți, în paralel cu constanta dielectrică a solvenților respectivi.

Scanned with OKEN Scanner

Gradul de disociere este influențat de temperatură, după cum este influențată și constanta de disociere K_d. Dacă disocierea este endotermă, ea va fi avantajată de creșterea temperaturii, conform principiului lui Le Châtelier.

TABELUL 9–8

Disocierea $/N(CH_3)_4/I$ în diferiți solvenți.

Solvent	ε	α
Aldehida salicilică	13,9	0,34
Acetona	21,4	0,51
Alcool etilic	23,8	0,54
Nitrobenzen	34,9	0,71
Apă	81,7	0,91

Influența temperaturii o resimte și viscozitatea mediului și prin intermediul acesteia, viteza de migrare și respectiv mobilitatea ionilor. Deoarece conform relației (9—5) scăderea viscozității duce la creșterea vitezei de migrare și deci a mobilității ionului, se poate arăta că produsul între conductibilitate și viscozitate este constant:

$$\Lambda\eta = \text{const.} \qquad (9-40)$$

Această relație reprezintă regula lui Walden-Pisarjevski. Temperatura nu figurează explicit, dar influența ei se manifestă prin intermediul viscozității soluției η.

Cîmpul electric modifică atît gradul de disociere α, cît și factorul de conductibilitate f. La intensități mari ale cîmpului (peste 10^4V/cm) Wien a observat o creștere a conductibilității electrolitului. În cazul electroliților tari, creșterea se numește primul efect Wien și se datorește creșterii lui f pînă la valoarea 1; explicîndu-se prin smulgerea ionului central din atmosfera ionică și suprimarea efectelor electroforetic și de relaxare. La electroliții slabi fenomenul se numește al doilea efect Wien și se datorește creșterii lui α prin deformarea puternică a moleculelor. La cîmpuri de peste 100 kV/cm, Λ tinde spre Λ_∞.

9.3.6. Aplicațiile conductometriei

9.3.6.1. *Titrarea conductometrică*

În timpul titrării unui acid tare cu o bază tare și invers, ionii de H^+ cu o mare mobilitate sînt înlocuiți cu cationii bazei, care au o mobilitate mult mai mică:

$$H^+ + A^- + B^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + A^- + B^+$$

Conductibilitatea soluției va scădea (figura 9-9) pînă la echivalență. Din acest punct, apar ionii de OH^- cu o mare mobilitate și conductibilitatea crește din nou (curba I).

În timpul titrării unui acid slab cu o bază tare și invers, curba conductibilității crește continuu, fiindcă în locul acidului slab disociat se formează sarea puternic disociată. De la punctul de echivalență, conductibilitatea crește puternic, din cauza ionilor de OH^- în exces (curba II).

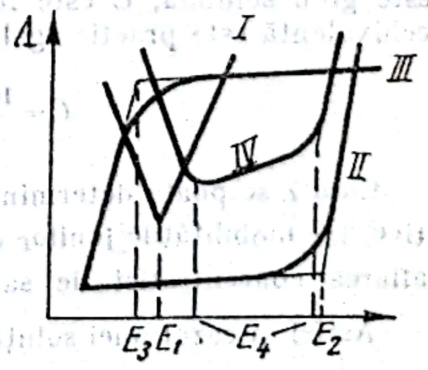


Fig. 9-9. Titrarea conductometrică.

Scanned with OKEN Scanner

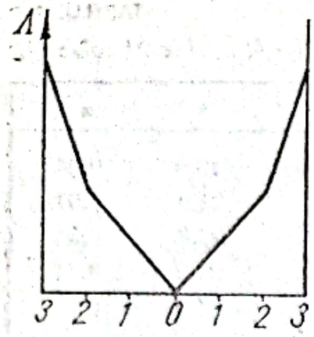


Fig. 9-10. Variația lui Λ la o serie de complecși ai platinei bivalente.

În cazul titrării unui acid slab cu o bază slabă sau invers (curba III), conductibilitatea crește pînă la atingerea unui palier, la echivalență.

Se pot titra și amestecuri de acid tare și acid slab cu bază tare, sau amestecuri de bază tare și bază slabă, cu acid tare. În acest caz se obțin două puncte de echivalență (curba IV).

În toate determinările conductometrice, atît celula de conductibilitate cît și reactivul cu care se titrează, sînt termostatate. Este indicat să se titreze cu reactiv concentrat, pentru a nu se produce variații mari de volum, care cer corecții de volum. Titrarea conductometrică se recomandă mai ales pentru soluții colorate și tulburi la care virajul indicatorului este greu de observat.

Constatarea că conductibilitatea soluției depinde de numărul de ioni în care disociază electrolitul (o sare binară are o conductibilitate de circa 100 Ω^{-1} cm^2, una ternară de 300 etc.), a condus la aplicarea conductometriei în studiul disocierii combinațiilor complexe. În figura 9-10 este redată variația conductibilității, Λ, la o serie de complecși ai platinei bivalente, care disociază ionic în mod diferențiat:

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$;	$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$;	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$;	$[Pt(NH_3)Cl_3]K$ etc.
3 ioni	2 ioni	0 ioni	2 ioni etc.

Se observă că măsurătorile de conductibilitate permit să se arate în cîți ioni disociază o sare complexă, respectiv starea nedisociată a unui complex $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

9.3.6.2. *Determinarea solubilității sărurilor pe cale conductometrică*

Determinările conductometrice se pot folosi și la determinarea solubilității sărurilor greu solubile.

Dacă concentrația unei sări în soluția saturată este de C echivalenți gram la litru, conductibilitatea echivalentă va fi dată de relația (9—17). Dacă sarea este greu solubilă, C este foarte mic, se poate admite că conductibilitatea echivalentă este practic egală cu conductibilitatea limită Λ_∞ și deci:

$$C = \frac{1000\,\lambda}{\Lambda_\infty} = \frac{1000\,\lambda}{\Lambda_+ + \Lambda_-} \qquad (9-41)$$

Cum λ se poate determina experimental în soluția saturată a sării respective, iar mobilitățile ionilor componenți sînt tabelate, relația (9—41) permite aflarea concentrației de saturație.

Astfel în cazul unei soluții saturate de AgCl la 25°C, se obține:

$\lambda = 1{,}81 \cdot 10^{-6}\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ iar $\Lambda_\infty = \Lambda_{Ag} + \Lambda_{Cl} = 63{,}5 + 76{,}3 = 139{,}8\ \Omega^{-1}\text{cm}^2$

Scanned with OKEN Scanner

$$C = \frac{1000 \cdot 1{,}81 \cdot 10^{-6}}{139{,}8} = 1{,}28 \cdot 10^{-5} \text{ echiv. gram/l}$$

Dacă concentrația de solubilitate este de ordinul lui 10^{-5}, atunci produsul concentrațiilor, produsul de solubilitate este de ordinul lui 10^{-10}.

9.3.6.3. *Determinarea gradului și constantei de disociere*

O mare utilitate găsesc măsurătorile conductometrice la evaluarea gradului de disociere α, respectiv a constantei de disociere K_d a electroliților slabi.

Pentru aceasta se determină experimental valorile lui Λ_c la mai multe concentrații, iar la diluție infinită, Λ_∞ se calculează din suma mobilităților ionilor componenți. Raportul celor două valori dă gradul de disociere α (9—31) pentru diferite concentrații. Cu ajutorul lui α se calculează K_d (relația 9—32). Pe această cale s-a obținut pentru H_2O la 25°C: $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-9}$; $K_d = 1{,}8 \cdot 10^{-16}$ și $P_w = 10^{-14}$.

10

PROCESE DE ELECTROD

10.1. Pile galvanice sau elemente galvanice

A. Volta (1745—1827) a făcut presupunerea că metalele au un rol hotărîtor în producerea electricităţii. El a alcătuit prima pilă din două metale aşezate alături şi despărţite printr-o hîrtie sau stofă umezită cu soluţie acidă şi unite la capete printr-un fir, obţinînd astfel un curent electric însoţit de un efect termic.

M. Faraday a stabilit apoi legile electrolizei (1833), iar I. Gibbs şi H. von Helmholtz (1882) au găsit relaţia de legătură dintre energia chimică a fenomenelor produse în pile şi energia electrică furnizată de acestea. Măsurarea forţei electromotoare a pilelor a făcut-o C. Poggendorff, iar W. Nernst a elaborat teoria osmotică a pilelor (1889).

Pilele electrice (elemente galvanice sau voltaice) sînt sisteme în care energia chimică este convertită în energie electrică. Ele sînt compuse din doi conductori *electronici* (metale) reuniţi prin conductori *ionici* (soluţii de electroliţi).

Sistemul format dintr-un conductor electronic (metal sau grafit) în contact cu un electrolit, se numeşte *electrod*, iar sistemul format din doi electrozi, formează o *pilă*. Electrozii sînt legaţi în interior prin electrolit, iar în exterior printr-un fir electric, care este tot un conductor metalic. La suprafaţa de separaţie (interfaţa) dintre metal şi soluţie, se stabileşte o diferenţă de potenţial care se numeşte *potenţial de electrod* şi depinde atît de natura metalului cît şi de natura şi concentraţia electrolitului. Diferenţa dintre potenţialele celor doi electrozi reprezintă forţa electromotoare (*fem*) a pilei, de care depinde intensitatea curentului debitat de pilă.

La cei doi electrozi se produc *reacţii de oxido-reducere*. La electrodul pozitiv (catod) se produc în general reacţii de reducere a ionilor metalici din soluţie, iar la electrodul negativ (anod) se produc reacţii de oxidare (spre deosebire de celulele de electroliză, unde polul pozitiv este anod şi cel negativ, catod). În ambele cazuri însă, la catod se produc reduceri şi la anod oxidări.

Se pot realiza pile în care să aibă loc următoarele procese:

— o reacţie chimică de oxido-reducere;

— egalarea a două concentraţii (pile de concentraţie);

— egalarea a două presiuni parţiale (pile de gaz);

— egalarea a două temperaturi (termopile) etc.

Pila Volta constă din doi electrozi: Zn şi Cu, introduşi într-o soluţie de H_2SO_4. Ea se notează simbolic astfel:

$$(-)Zn/H_2SO_4/Cu(+)$$

Datorită reacţiilor: $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2\,e^-$ (la electrodul de Zn)

şi $2\,H^+ + 2\,e^- = 2\,H$ $\quad 2\,H_2 \rightarrow H_2$ (la electrodul de Cu)

Scanned with OKEN Scanner

pila debitează curent prin dizolvarea Zn care devine anod și degajarea H_2 la catodul de cupru. Reacția totală este:

$$Zn+2\,H^+=Zn^{2+}+H_2;\quad \text{sau}\quad Zn+H_2SO_4=ZnSO_4+H_2.$$

Pila Daniel-Iacobi conține doi electrozi de Zn și Cu introduși în diferiți electroliți: $ZnSO_4$ și $CuSO_4$, separați printr-un perete poros.

$$(-)Zn/ZnSO_4\ sol/CuSO_4\ sol/Cu^{(+)}$$

Tendința de reducere a ionilor de Cu^{2+} la catod și de oxidare a atomilor de Zn la anod provoacă apariția celor două potențiale de electrod, determinînd *fem* a pilei.

$$Cu^{2+}+2\,e^-\rightarrow Cu;\quad Zn\rightarrow Zn^{2+}+2\,e^-\quad \text{respectiv:}\quad Zn+Cu^{2+}\rightarrow Cu+Zn^{2+}$$

Anodul prin trimiterea în soluție a ionilor de Zn^{2+} rămîne cu un exces de electroni care se scurg prin circuitul exterior spre catod, unde se reduc ionii de Cu^{2+}. În soluție transportul electronilor se face prin intermediul ionilor SO_4^{2-}, care trec din spațiul catodic în cel anodic. La dizolvarea unui echivalent gram de Zn, se depune pe catod un echivalent gram de Cu și trece o cantitate de electricitate de 96 500 C, adică un Faraday, reacțiile de electrod fiind simultane (figura 10-1).

Dacă se introduce în circuitul exterior al unei pile reversibile, o *fem* egală și de sens contrar, atunci în pilă nu mai au loc reacții chimice. Dacă *fem* exterioară este mai mare cu o cantitate infimă decît cea a pilei de cercetat, atunci în pilă trece un curent în sens contrar și reacția chimică are loc în sens invers.

O astfel de pilă care lucrează reversibil produce un lucru util și poate fi caracterizată din punct de vedere termodinamic. Pilele ireversibile nu revin la starea inițială cînd sînt străbătute în circuitul exterior de un curent în sens invers. În pila Volta, reacția de dizolvare spontană a Zn, începe chiar dacă nu se închide circuitul exterior, ceea ce arată că sistemul nu poate fi echilibrat, iar *fem* a pilei nu este calculabilă pe cale termodinamică.

În pila Daniel-Iacobi, starea de echilibru este atinsă în orice moment, deoarece pila nu funcționează decît cînd circuitul exterior este închis.

Pila Daniel-Iacobi, respectiv electrozii care o compun ($Zn/ZnSO_4$ și $Cu/CuSO_4$) sînt reversibili, în timp ce pila Volta, fiind nereversibilă și electrozii componenți (Zn/H_2SO_4 sau Cu/H_2SO_4) sînt nereversibili.

10.1.1. Forța electromotoare a pilelor

Dacă prin funcționarea unei pile se transformă un mol sau un ion gram de substanță, aceasta va furniza o cantitate de electricitate de ZF coulombi (unde Z este valența ionului), iar lucrul electric va fi produsul între cantitatea de electricitate și forța electromotoare E, echivalentă cu energia chimică pe care o debitează reacția:

$$-\Delta G=ZFE \qquad (10-1)$$

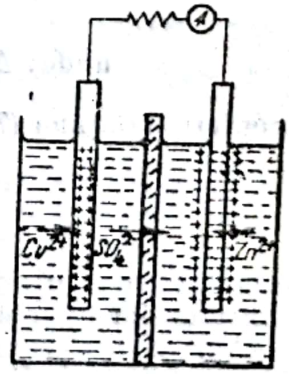


Fig. 10-1. Pila Daniel-Iacobi.

Relaţia (10—1) arată că pila furnizează curent, cînd entalpia liberă ΔG scade; adică afinitatea reacţiei chimice este negativă, lucrul electric fiind egal cu lucrul mecanic efectuat de sistem prin reacţia chimică. Dacă *fem* se exprimă în volţi, iar entalpia liberă în calorii, se obţine:

$$A=\Delta G=-\frac{96\,500\ ZE}{4{,}18}=-23\,062\ ZE \text{ cal}$$

adică unui volt îi corespunde un lucru mecanic de 23 062 cal $=94{,}6\cdot10^3$ J. Relaţia (10—1) mai arată că dacă se realizează o pilă galvanică pe baza unei reacţii chimice, prin măsurarea *fem* E a pilei, se poate calcula afinitatea reacţiei respective (E fiind o mărime pozitivă, iar afinitatea negativă, pentru reacţiile care decurg spontan).

Această cale de determinare a afinităţii reacţiilor chimice, este singura metodă directă, deoarece celelalte două discutate, din constanta de echilibru aflată prin măsurarea activităţilor de echilibru şi din entalpia, respectiv entropia de reacţie, sînt metode indirecte.

După cum se ştie starea de referinţă este cea standard, corespunzătoare temperaturii de 25°C, pentru substanţele gazoase la presiunea de o atmosferă, iar pentru cele solide şi lichide, la activităţi unitare.

$$\Delta G^0=A^0=-ZFE^0 \qquad (10-2)$$

unde E^0 este forţa electromotoare standard.

În cazul pilei Daniel-Iacobi, afinitatea reacţiei:

$$Zn+Cu^{2+}=Cu+Zn^{2+} \text{ va fi } A=\Delta H-T\Delta S=\Delta G=\Delta\mu \qquad (10-3)$$

Afinitatea chimică se poate calcula din potenţialele chimice ale partenerilor:

$$A=\Delta\mu=\mu_{Cu}+\mu_{Zn^{2+}}-\mu_{Zn}-\mu_{Cu^{2+}} \qquad (10-4)$$

unde μ este dat pentru fiecare partener de relaţia cunoscută (5—201).

Se ştie că pentru substanţele pure avem:

$$\mu_{Cu}=\mu^0_{Cu} \text{ şi } \mu_{Zn}=\mu^0_{Zn} \qquad (10-5)$$

$$\text{Deci: } A=\mu^0_{Cu}+RT\ln a_{Zn^{2+}}+\mu^0_{Zn^{2+}}-\mu^0_{Zn}-\mu^0_{Cu^{2+}}-RT\ln a_{Cu^{2+}}=$$

$$=\Delta G^0+RT\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}} \qquad (10-6)$$

$$\text{unde: } \Delta G^0=\mu^0_{Cu}+\mu^0_{Zn^{2+}}-\mu^0_{Zn}-\mu^0_{Cu^{2+}}=-RT\ln K_a=A^0;$$

conform relaţiilor (7—11) şi (7—17). Ecuaţia (10—6) se poate scrie sub forma:

$$A=RT\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}-RT\ln K_a=\Delta G \qquad (10-7)$$

unde K_a se exprimă prin activităţile partenerilor de reacţie în momentul echilibrului, iar $a_{Zn^{2+}}$ şi $a_{Cu^{2+}}$ sînt activităţile momentane ale celor doi electroliţi ($ZnSO_4$ şi $CuSO_4$) în timpul reacţiei. Înlocuind energia liberă ΔG, cu lucrul electric efectuat de sistem, conform relaţiei (10—1) se obţine pentru forţa electromotoare:

Scanned with OKEN Scanner

$$E=\frac{RT}{ZF}\ln K_a-\frac{RT}{ZF}\ln\frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Cu^{2+}}}=E^0+\frac{RT}{ZF}\ln\frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}} \qquad (10-8)$$

unde E^0 este *fem* standard.

Relaţia (10—8) arată că *fem* a pilei depinde de natura reactanţilor (E^0) şi de concentraţia acestora în soluţie ($a_{Zn^{2+}}$ şi $a_{Cu^{2+}}$). În cazul activităţilor unitare, *fem* devine:

$$E=E^0=\frac{RT}{ZF}\ln K_a \text{ iar } \ln K_a=\frac{ZF}{RT}E^0 \qquad (10-9)$$

Relaţia (10—9) arată că prin determinarea *fem* standard E^0 se poate calcula constanta de echilibru termodinamică a reacţiei K_a.

Generalizînd relaţia (10—8) pentru alte reacţii redox, se obţine:

$$E=E^0+\frac{RT}{ZF}\ln\frac{a_{ox}}{a_{red}}=E^0+\frac{RT}{ZF}\ln\frac{a_+}{a_-} \qquad (10-10)$$

unde s-a notat cu a_{ox} (a_+) şi a_{red} (a_-) activitatea, respectiv concentraţia ionilor activi la cei doi electrozi.

10.1.2. Măsurarea forţei electromotoare

Fem a unei pile s-a definit ca diferenţa de potenţial care ia naştere între cei doi electrozi în circuitul deschis şi se exprimă în volţi. Convenţional se consideră ca *fem*, diferenţa dintre potenţialul electrodului pozitiv şi al celui negativ:

$$E=E_+-E_- \qquad (10-11)$$

Fem a pilei caracterizează lucrul reversibil efectuat de sistemul chimic şi depinde de temperatură, presiune, natura electrozilor şi concentraţia electrolitului, fiind independentă de mărimea şi forma pilei. Lucrul reversibil nu se poate folosi complet, deoarece cînd pila debitează curent, scade diferenţa de potenţial, atingînd la un moment dat valoarea tensiunii la borne, adică acea fracţiune din *fem* ce poate fi utilizată în exterior.

Conform legii lui O h m, *fem* este produsul dintre intensitatea curentului şi suma rezistenţei interioare a pilei R_i, cu rezistenţa circuitului exterior R_e:

$$E=i(R_i+R_e) \qquad (10-12)$$

Deoarece tensiunea la borne este: $V=iR_e$ (10—13)

se vede că: $E=V+iR_i$ (10—14)

şi cînd: $R_i=0$ devine $E=V$ (10—15)

Cum rezistenţa interioară a unei pile nu se poate reduce la zero, pentru a măsura la bornele elementului chiar *fem* trebuie să se lucreze la $i=0$, deci în circuit deschis.

Metodele folosite pentru determinarea *fem* pot fi directe şi indirecte. Metoda directă se bazează pe măsurarea curentului anodic al unei triode sau pentode, pe a cărei grilă se aplică potenţialul de măsurat. Cum rezistenţa în grilă a lămpii este foarte mare, curentul debitat de pilă este practic nul, deci se îndeplineşte condiţia: $i=0$.

Scanned with OKEN Scanner

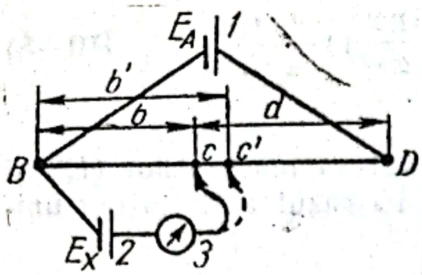


Fig. 10-2. Montaj de compensație: 1 – acumulator, 2 – pila de cercetat, 3 – galvanometru.

Metoda indirectă sau a compensației (C. P o g g e n d o r f) este mai exactă și mai des folosită în laboratoarele de chimie. Această metodă folosește montajul din figura 10-2 și se bazează pe următorul principiu: dacă în circuitul unei pile se introduce o altă pilă, legată în sens opus, curentul primei pile se anulează. Acumulatorul *1* debitează curent pe firul uniform *BD* (cu o rezistență de ordinul $10^4\ \Omega$). În *B* se leagă în opoziție, pila de cercetat *2*, în serie cu galvanometrul *3* și cursorul *C*. Deplasînd cursorul *C* pînă cînd nu mai trece curent prin galvanometru, se poate compensa *fem* a acumulatorului. Dacă rezistența firului *BD* este egală cu $(b+d)\Omega$, iar a segmentului BC cu $b\Omega$, se poate aplica legea lui K i r c h o f f:

$$\frac{E_A}{b+d}=\frac{E_x}{b} \qquad (10-16)$$

unde E_A și E_x sînt *fem* ale acumulatorului și pilei de cercetat.

Înlocuind pila de cercetat cu o pilă etalon E_e de *fem* cunoscută și compensînd cu cursorul în poziția *C'* (cu rezistența *b'*) legea lui K i r c h o f f devine:

$$\frac{E_A}{b+d}=\frac{E_e}{b} \qquad (10-17)$$

Eliminînd pe E_A din relațiile (10—16) și (10—17), se obține:

$$E_x=E_e b/b' \qquad (10-18)$$

Relația (10—18) permite calculul lui E_x dacă se cunoaște E_e. Ca element etalon se folosește elementul W e s t o n (figura 10-3, *a*). Electrodul pozitiv constă din Hg introdus într-o pastă de Hg_2SO_4, iar cel negativ din amalgam de Cd peste care se așază un strat de cristale de $CdSO_4$. Electrolitul de legătură este o soluție saturată de $CdSO_4$. Contactul electric se realizează prin două fire de Pt sudate la capetele tuburilor de sticlă în care se află cei doi electrozi.

(–) amalgam Cd/$CdSO_4$ sol. saturată/pastă Hg_2SO_4/Hg (+)

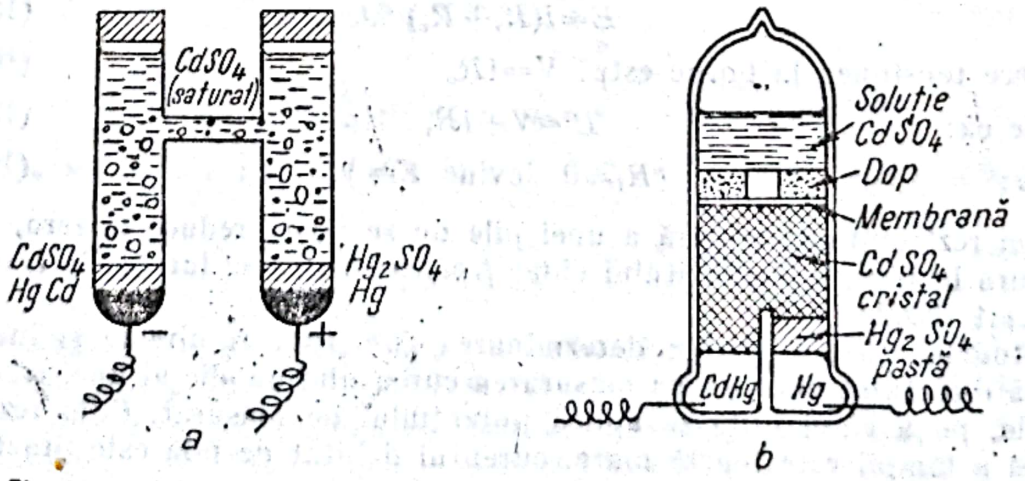


Fig. 10-3. a) Structura elementului W e s t o n, b) Element W e s t o n modern.

Reacţiile la cei doi electrozi sînt:

$$(-)\ Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2e^- \text{ şi } Hg_2^{2+} + 2e^- \rightarrow 2Hg\ (+)$$

Fem a pilei la 20°C este de 1,0183 V.

În figura (10-3,*b*), este redată construcţia unui element Weston modern.

10.1.3. Variaţia forţei electromotoare cu temperatura

În ecuaţia Gibbs-Helmholtz, de forma:

$$\Delta G = \Delta H + T\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \qquad (10-19)$$

se poate înlocui ΔG, dat de relaţia (10—1), obţinîndu-se:

$$-ZEF = \Delta H - TZF\frac{\partial E}{\partial T} \text{ sau } E = -\frac{\Delta H}{ZF} + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right) \qquad (10-20)$$

Relaţia (10—20) arată legătura dintre *fem* a unei pile reversibile şi efectul caloric al reacţiei chimice de bază, precum şi variaţia *fem* cu temperatura.

Cum ΔH se măsoară calorimetric, iar ΔG potenţiometric (din *fem* a pilei corespunzătoare) relaţia (10—20) a fost riguros verificată.

Din relaţia (10—20) se vede că la pilele la care $dE/dT > 0$ energia electrică EZF este mai mare decît cea chimică ΔH, pila se răceşte prin funcţionare, absorbind căldura $TZF\frac{dE}{dT}$ din mediul înconjurător. Un exemplu este pila Bugarsky:

$$(+)\ Hg/Hg_2Cl_2 - KCl/KOH - Hg_2O/Hg\ (-)$$

la care căldura absorbită de la mediul înconjurător acoperă atît efectul caloric al reacţiei ($\Delta H = +3700$ cal) cît şi energia electrică ($\Delta G = 6800$ cal) fiind egală cu 10 500 cal/mol.

Cînd $\frac{dE}{dT} < 0$, energia electrică este mai mică decît cea chimică, pila se încălzeşte prin funcţionare, cedînd mediului înconjurător cantitatea de căldură $ZFT\frac{dE}{dT}$. Este cazul pilei Daniel-Iacobi, la care:

$$\Delta H = -55\,200 \text{ cal}, \quad \Delta G = -50\,400, \text{ iar } ZFT\frac{dE}{dT} = 4800 \text{ cal}.$$

(această cantitate de căldură este neconvertibilă în lucru electric). Cînd $dE/dT = 0$, funcţionarea pilei are loc pe seama scăderii entalpiei sistemului, fără absorbţie sau degajare de căldură.

$$E = -\frac{\Delta H}{ZF} \qquad (10-21)$$

Relaţia (10—19) permite şi calculul efectului caloric al reacţiilor chimice ΔH, din date electrochimice. Pentru aceasta trebuie să se determine *fem* a

pilei E, precum şi variaţia lui E cu temperatura (dE/dT). Calculul se simplifică mult pentru cazul cînd coeficientul de temperatură al *fem* este nul (relaţia 10—21).

TABELUL 10–1

Paralelă între pila Daniel şi Bugarsky.

Pila	Reacţia chimică	t°C	E(în V)	$\frac{dE}{dT}\left(\text{în } \frac{V}{°K}\right)$	ΔG (în cal.)	ΔH (în cal.)	Q (în cal.)	ΔS (în cal.)
Daniel	$Zn+Cu^{2+} \downarrow\uparrow Zn^{2+}+Cu$	15	1,0934	$-4{,}3\cdot10^{-4}$	−50400	−55200	−488	−16,7
Bugarsky	$Hg_2Cl_2+2\,KOH \downarrow\uparrow HgO+2\,KCl+H_2O$	0	0,1483	$+8{,}4\cdot10^{-4}$	−6800	+3700	+10500	+35,1

În tabelul 10-1 sînt date în paralel caracteristicile termodinamice ale celor două pile: Daniel (exotermă) şi Bugarsky (endotermă) precum şi variaţia de entropie ΔS a reacţiei generatoare de curent, calculată cu ajutorul ecuaţiei (10—19) în care se ştie că:

$$T=\frac{\partial \Delta G}{\partial T}=-T\Delta S$$

10.1.4. Potenţiale de electrod

Fem a pilei se datoreşte diferenţelor de potenţial care apar la interfaţa electrod-soluţie şi care se numesc potenţiale de electrod.

În 1889 W. Nernst a explicat potenţialul de electrod cu ajutorul unei teorii, numită „teoria osmotică a pilelor". În cadrul acesteia, se consideră că potenţialul de electrod se datoreşte faptului că potenţialul chimic al ionilor metalici din soluţie este diferit de potenţialul chimic al ionilor din bara metalică. Condiţia de echilibru termodinamic cere însă o egalizare a potenţialelor chimice ale celor două specii de ioni. În cadrul acestui echilibru, ionii metalici trec în soluţie, cînd potenţialul lor chimic este mai mare în metal decît în soluţie, electronii lor rămîn în exces pe bara metalică încărcînd suprafaţa acesteia negativ. Ionii din soluţie vor fi ataşaţi de suprafaţa negativă a metalului, formînd un strat dublu analog unui condensator (figura 10-4, *a*). Cînd invers, potenţialul chimic al ionilor din soluţie este mai mare decît al celor din metal, cationii trec pe metal încărcîndu-l pozitiv. Anionii rămaşi în soluţie în exces vor forma un strat dublu la suprafaţa metalului (figura 10-4, *b*).

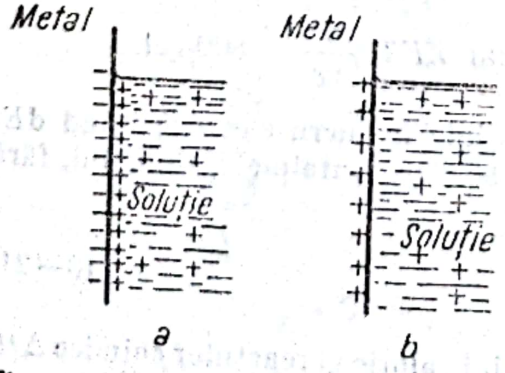


Fig. 10-4. Potenţiale de electrod: a) metal activ, b) metal nobil.

Scanned with OKEN Scanner

Echilibrul de trecere a ionilor în soluție și invers se atinge cînd diferența de potențial chimic dintre atomii din metal și ionii din soluție este compensată de diferența de potențial electric la interfață. Această diferență se numește potențial de electrod, iar condiția de echilibru este:

$$-\Delta G = ZFE_{(\pm)} \qquad (10-22)$$

Procesul chimic la interfață este un proces de oxido-reducere:

$$ox + ze^- \rightleftharpoons red.$$

$$\text{iar } \Delta G = \mu_{red} - \mu_{ox} = \mu^0_{red} + RT \ln a_{red} - \mu^0_{ox} - RT \ln a_{ox} \qquad (10-23)$$

de unde potențialul de electrod va fi:

$$E_{(\pm)} = \frac{\mu^0_{ox} - \mu^0_{red}}{ZF} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (10-24)$$

Primul termen din membrul II este constant și se numește potențial normal La 25°C el reprezintă potențialul standard al electrodului: $E^0_{(\pm)}$

$$E_{(\pm)} = E^0_{(\pm)} + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^0_{(\pm)} + \frac{0{,}059}{Z} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (10-25)$$

Dacă una din stările *ox* sau *red* este starea pură (de exemplu metal pur), activitatea fazei respective este egală cu unitatea și potențialul de electrod este dat de o relație de următorul tip:

$$E_{\pm} = E^0_{\pm} + \frac{0{,}059}{Z} \lg a_{ox} \qquad (10-26)$$

Metalele nenobile (cele electropozitive) au un potențial chimic mai mare decît ionii lor din soluție, chiar la concentrațiile cele mai mari realizabile, de aceea ele au tendința de a trimite ionii în soluție, devenind anozi:

$$Me \rightarrow Me^+ + e^- \quad \text{(Me fiind reducător)}$$

Ionii pozitivi din soluție nu se pot îndepărta prea mult de suprafață, fiind atrași de sarcinile negative (electronii) ale acesteia.

La metalele nobile (mai electronegative) se produce procesul invers; potențialul chimic al ionilor fiind mai ridicat decît al metalului, ei trec pe metal formînd stratul pozitiv la suprafața acestuia.

$$Me^+ + e^- \rightarrow Me \text{ (ionii } Me^+ \text{ fiind oxidanți)}$$

Deci la formarea unei pile din doi electrozi metalici cufundați în soluțiile ionilor respectivi, cel mai nobil metal formează catodul și cel mai activ, anodul pilei.

Potențialul standard al unui electrod s-ar putea în principiu calcula din mărimi termodinamice, pornind de la relația (10—24):

$$E^0_{(\pm)} = \frac{\mu^0_{ox} - \mu^0_{red}}{ZF} = \frac{\Delta\mu^0}{ZF} \quad (10-27) \text{ unde } \Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

Pînă în prezent nu se cunosc însă pentru ioni în soluție mărimile ΔH^0 și ΔS^0. De aceea deocamdată nu se poate da o scară absolută a potențialelor

Scanned with OKEN Scanner

standard. Dacă însă se stabileşte convenţional potenţialul unui electrod ca etalon, se pot determina experimental potenţialele celorlalţi electrozi, prin asocierea electrozilor (cîte doi) în pile. Forţa electromotoare a pilei, uşor de determinat experimental, reprezintă diferenţa potenţialului de electrod.

$$E = E_+ - E_- = E_+^0 - E_-^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{ox} - \frac{RT}{ZF} \ln a_{red} \qquad (10-28)$$

iar dacă activităţile ionilor la cei doi electrozi sînt unitare:

$$E = E_+^0 - E_-^0 \qquad (10-29)$$

fem a pilei astfel determinată este dată de diferenţa potenţialelor standard de electrod. Dacă unul din electrozi este etalon, se poate stabili astfel o scară relativă a potenţialelor standard sau normale.

10.1.5. Tipuri de electrozi reversibili

10.1.5.1. *Electrozi de tipul I*

Constau dintr-un conductor metalic scufundat în soluţia unui electrolit care conţine ionii săi. Electrozii: $Cu/CuSO_4$ şi $Zn/ZnSO_4$ sînt electrozi de acest tip. Reacţia de echilibru la electrod este:

$$Me \rightleftharpoons Me^{+z} + Ze^-$$

Potenţialul de electrod, considerînd activitatea reducătorului (metalului) unitară, este dat de relaţia:

$$E_{Me} = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln a_{Me^{+z}} \qquad (10-30)$$

Electrozii de amalgam sînt electrozi la care unul din componenţi este Hg. Cum acesta are caracter nobil, va funcţiona ca simplu diluant pentru o serie de metale active (la care confecţionarea electrodului ridică probleme). Reacţia electrochimică care generează curent este identică cu cea anterioară: $Me \rightleftharpoons Me^{+z} + Ze^-$, iar potenţialul de electrod este dat de ecuaţia:

$$E_{Me} = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{Me^{+z}}}{a_{Me(Hg)}} \qquad (10-31)$$

Aici spre deosebire de electrozii metalici simpli, activitatea elementului în fază metalică se poate controla, modificînd concentraţia amalgamului ($a_{Me(Hg)}$) iar potenţialul electrodului depinde atît de concentraţia ionilor metalici în soluţie, cît şi de cea a amalgamului.

Tot din această categorie face parte electrodul de hidrogen, care este un electrod de gaz. El se realizează introducînd un curent de H_2 gazos, peste o

lamă de Pt scufundată într-o soluţie acidă (H^+) după cum se vede din figura (10-5). Reacţia de electrod este următoarea:

$$H \rightleftharpoons H^+ + e^- \text{ cu } E_H = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} \qquad (10-32)$$

$$H_2 - Pt/H^+ \text{ sol.}$$

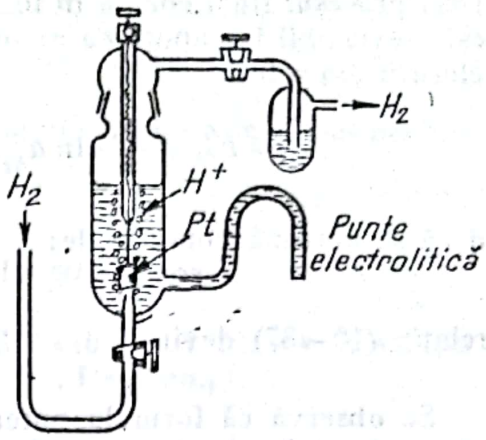


Fig. 10-5. Electrodul normal de hidrogen.

În mod convenţional potenţialul standard al electrodului de H_2 se ia ca potenţial de referinţă, egal cu zero, iar în condiţii în care presiunea gazului şi concentraţia acidului sînt unitare, potenţialul electrodului de H_2 este zero. În alte condiţii de temperatură şi aciditate, ţinînd cont de relaţia de definiţie a *p*H-ului, potenţialul electrodului de hidrogen devine:

$$E_H = -0{,}000198\ T\text{p}H \qquad (10-33)$$

Tot electrozi de tipul I sînt cei reversibili în raport cu anionul la care reacţia de electrod este: $A + ze^- \rightleftharpoons A^{-z}$, iar potenţialul electrodului, dacă se consideră activitatea nemetalului (oxidant) unitară, devine:

$$E_A = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{A^{-z}} \qquad (10-34)$$

Astfel la electrodul de oxigen (asemănător alcătuit ca şi cel de hidrogen), lama de Pt este scufundată într-o soluţie alcalină, în care se barbotează O_2:

$$O_2 - Pt/OH^- \text{ sol. cu reacţia: } O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightleftharpoons 4\,OH^-$$

şi potenţialul: $E_0 = E^0 - \frac{RT}{ZF} \ln a_{OH^-}$ (10—35) la $P_{O_2} = 1$ atm.

În cazul electrodului de clor: $Cl_2 - Pt/Cl^-$ sol, reacţia este:

$$Cl^- \rightleftharpoons Cl + e^- \text{ cu potenţialul: } E_{Cl} = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{Cl^-} \qquad (10-36)$$

la $P_{Cl_2} = 1$ atm.

10.1.5.2. *Electrozi de tipul II*

Sînt sisteme mai complexe formate dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă şi cu o soluţie care conţine anion comun cu sarea. În acest caz concentraţia ionilor metalici va depinde de produsul de solubilitate al sării greu solubile, de aceea electrodul este reversibil în raport cu anionul comun precipitatului şi soluţiei.

Electrodul de Ag, în contact cu precipitat de AgCl şi o soluţie de KCl se notează astfel: Ag/AgCl — KCl. Reacţiile de electrod sînt următoarele: $(AgCl)_s \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ şi $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$; sau reacţia totală: $AgCl + e^- \rightarrow Ag + Cl^-$

Scanned with OKEN Scanner

Deci procesul final constă în ionizarea unui atom de clor, de aceea electrodul este reversibil în raport cu anionul și potențialul lui depinde de concentrația clorurii din soluție:

$$E_{Ag}=E^0_{Ag}+\frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}=E^0_{Ag}+\frac{RT}{F}\ln P_s-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (10-37)$$

dacă se notează constantele: $$E^0_{Ag}+\frac{RT}{F}\ln P_s=E^0_{AgCl} \qquad (10-38)$$

relația (10—37) devine: $$E_{Ag}=E^0_{AgCl}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-} \qquad (10-39)$$

Se observă că formula potențialului acestui electrod este analoagă cu a electrodului de clor la $P_{Cl_2}=1$ atm, diferind doar prin valoarea potențialului standard $E°$. Relația (10—39) arată că potențialul electrodului metalic este determinat de concentrația anionului prin intermediul echilibrului de dizolvare a unei sări greu solubile, care are ioni comuni cu metalul și soluția.

Acești electrozi au o mare importanță practică deoarece permit construirea ușoară a unor sisteme care nu pot fi realizate ca electrozi de tipul I. Astfel electrodul de Ag este mai ușor de realizat decît cel de Cl_2 gazos.

Un alt electrod de acest tip este cel de calomel:

Hg/Hg_2Cl_2—KCl sat., cu potențialul: $$E=E^0_{Hg_2Cl_2}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-_{(sat)}} \qquad (10-40)$$

care are un potențial constant (0,25 V) dacă soluția de KCl este saturată și temperatura standard (25°C). De aceea electrodul de calomel se folosește ca electrod de referință (figura 10-6).

Electrozii de oxizi metalici sînt tot de acest tip și servesc la determinarea *p*H-ului. În expresia potențialului de electrod metalic (10—30) activitatea ionilor Me^+ se poate exprima în funcție de cea a ionilor de OH^- respectiv de H^+ (prin intermediul produsului P_w).

Astfel pentru electrodul de oxid mercuric, cu echilibrul:

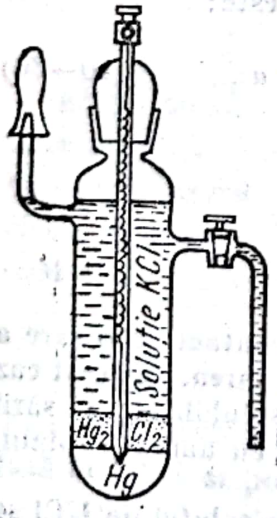


Fig. 10-6. Electrodul de calomel.

$$Hg(OH)_2 \rightleftharpoons Hg^{2+}+2\,OH^-;\ a_{Hg^{2+}}=\frac{P_s}{a^2_{OH^-}} \qquad (10-41)$$

Dacă se înlocuiește relația (10—41) în relația (10—30) se obține:

$$E_{Hg}=E^0+\frac{RT}{2F}\ln P_s-\frac{RT}{2F}\ln a^2_{OH^-} \text{ dacă } Z=2 \qquad (10-42)$$

și ținînd cont de produsul ionic al apei P_w, rezultă:

$$E_{Hg}=E^0+\frac{RT}{2F}\ln P_s-\frac{RT}{2F}\ln P^2_w+\frac{RT}{2F}\ln a^2_{H^+} \qquad (10-43)$$

Notînd suma:

$$E^0+\frac{RT}{2F}\ln P_s-\frac{RT}{F}\ln P_w=E^{0'} \qquad (10-44)$$

Scanned with OKEN Scanner

se obține în final:

$$E_{Hg} = E^{0'} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0{,}059\ pH \qquad (10-45)$$

Relația (10—45) arată că potențialul electrodului depinde de *p*H-ul mediului și poate servi la măsurarea acestuia.

10.1.5.3. *Electrozi de tipul III sau redox*

Sînt alcătuiți din plăci de metal neatacabil (Pt sau Au), introduse în soluția care conține ioni în două trepte de oxidare diferite. De exemplu:

$$Pt/Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} \text{ sau } Pt/Ce^{4+} - Ce^{3} \text{ etc.}$$

Potențialul de electrod este:

$$E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \qquad (10-46)$$

unde E^0 corespunde soluției în care $a_{ox} = a_{red}$. Electrodul metalic nu participă la echilibrul redox: oxidant + electroni $\rightleftharpoons$ reducător.

Potențialul redox standard poate fi folosit pentru caracterizarea capacității de oxidare sau reducere a diferitelor sisteme redox. Cu cît E^0 este mai mare, cu atît este mai mare capacitatea de oxidare a sistemului. Capacitatea de oxidare și reducere este relativă. Fiecare sistem acționează ca reducător asupra altor sisteme cu E^0 mai mare și ca oxidant asupra sistemelor cu E^0 mai mic (la concentrații ionice egale).

Cu ajutorul potențialelor redox se pot calcula constantele de echilibru ale reacțiilor redox. În cazul sistemelor redox Fe^{3+}/Fe^{2+}, se consideră că electronul schimbat este transmis în urma unui echilibru redox specific apei: $Fe^{2+} + H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 1/2\ H_2$ cu constanta globală:

$$K = \frac{[Fe^{3+}] \cdot p_{H_2}^{1/2}}{[Fe^{2+}] \cdot [H^+]} = \frac{a_{Fe^{3+}} \cdot p_{H_2}^{1/2}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{H^+}} \qquad (10-47)$$

Înlocuind în expresia potențialului electrodului de hidrogen (10—32) raportul $a_{H^+}/\sqrt{p_{H_2}}$ dat de relația (10—47), se obține:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}}{\sqrt{p_{H_2}}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K} \cdot \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \qquad (10-48)$$

unde s-a notat cu $E^0 = \frac{RT}{F} \ln \frac{1}{K}$ (10—49)

Relația (10—49) permite să se calculeze constanta K pentru echilibrul (10—47), dacă se măsoară potențialul standard E^0.

Acest raționament nu este o ficțiune, deoarece există unii reducători puternici (de exemplu ionii de Cr^{2+}) care degajă din soluția apoasă spontan H_2. De aceea s-a convenit ca puterea de oxidare sau reducere a unui sistem redox să poată fi exprimată și prin intermediul presiunii hidrogenului.

S-a văzut din relația (10—48) că potențialul redox al fierului este același cu potențialul unui electrod de hidrogen echivalent. Acest lucru se poate

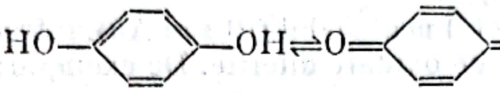
Scanned with OKEN Scanner

generaliza, astfel că la un pH dat, potențialul redox E depinde numai de presiunea hidrogenului. Pentru măsurarea capacității de reducere sau oxidare a unui sistem redox se folosește expresia:

$$-\lg p_{H_2} = rH \qquad (10-50)$$

care nu depinde de pH, în timp ce potențialul redox E depinde de acesta.

Există și sisteme redox organice, care pot da procese de electrod, cum ar fi cel corespunzător echilibrului chinonă-hidrochinonă.



Potențialul de electrod al acestui sistem redox este:

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{chinonă}] \cdot [H^+]^2}{[\text{hidrochinonă}]} \qquad (10-51)$$

La relația (10—51) se ajunge dacă se discută echilibrul chinonă-hidrochinonă pe etape:

a) $$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + H_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2\,H^+ + 2\,e^-$$

Acest echilibru se poate descompune în procese cu schimb de electroni. Dacă se ține seama că hidrochinona este un acid bibazic slab cu echilibrul ionic:

b) $$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2^{2-} + 2\,H^+; \quad K = \frac{[C_6H_4O_2^{2-}]\,[H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]} \qquad (10-52)$$

iar pe de altă parte că ionul $C_6H_4O_2^{2-}$ suferă un echilibru redox:

c) $$C_6H_4O_2^{2-} \rightleftharpoons C_6H_4O_2 + 2\,e^- \text{ cu } E = E^{0\prime} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[C_6H_4O_2]}{[C_6H_4O_2^{2-}]} \qquad (10-53)$$

Se observă că suma echilibrelor *c* și *b* conduce la echilibrul *a* și dacă se înlocuiește în relația (10—53) concentrația anionului $[C_6H_4O_2^{2-}]$ cu cea din relația (10—52), se obține relația totală (10—51).

Dacă se folosește amestecul numit chinhidronă, în care raportul chinonă: hidrochinonă este unitar, relația (10—51) devine:

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln [H^+] \qquad (10-54)$$

arătînd că potențialul electrodului redox de chinhidronă este funcție univocă de pH-ul mediului, de aceea se folosește la determinarea acestuia. ($E^0 = 0{,}7$ V este potențialul normal al electrodului de chinhidronă).

10.1.5.4. *Electrozi de membrană*

Sticla în peliculă subțire se comportă ca și cum ar fi permeabilă pentru ionii de H^+. Astfel o pilă alcătuită cu ajutorul electrodului de calomel, de forma:

$$Hg/Hg_2Cl_2 - KCl \text{ sol.}/H^+ \text{ sol. } / \text{ electrod de sticlă}$$

Scanned with OKEN Scanner

va avea *fem* dependentă de concentrația ionilor de H^+ care determină potențialul electrodului de sticlă.

$$E_{st}=k-0{,}059\ pH \qquad (10-55)$$

Relația (10—55) arată o dependență liniară între E_{st} și pH; în realitate, panta dreptei nu este exact 0,059, de aceea în practică pentru determinarea pH-ului cu electrodul de sticlă se fac în prealabil curbe de etalonare (figura 10-7), măsurînd potențialul acestuia în soluții tampon de pH cunoscut. Electrozii de sticlă sînt niște balonașe cu pereți subțiri, umplute în interior cu soluții tampon și cu un fir metalic pentru contactul electric. Ei funcționează pe o scară largă de pH (1—13).

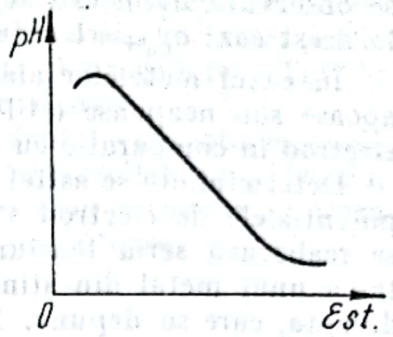


Fig. 10-7. Potențialul electrodului de sticlă în funcție de pH-ul soluției.

Și mai moderni sînt electrozii cu membrane inerte din punct de vedere chimic, impregnate cu precipitate care sînt reversibile în raport cu unul din ionii comuni cu precipitatul. Potențialul acestor electrozi este funcție de concentrația ionului respectiv din soluția de electrolit în care se află imersat electrodul. Aceşti electrozi servesc la determinarea concentrațiilor ionilor din soluții, dar necesită etalonarea lor prealabilă, adică stabilirea variației potențialului de electrod în funcție de concentrația ionică.

10.1.6. Determinarea potențialului standard

Valorile potențialelor standard determinate în raport cu electrodul normal de hidrogen nu sînt potențiale absolute, ci relative. S-a arătat că nu se poate pune problema determinării valorilor potențialelor absolute de electrod, datorită dificultăților de calcul pentru mărimile termodinamice ΔH^0 și ΔS^0 ale ionilor.

Pentru determinări relative, se alcătuiesc la 25°C, pile cu ajutorul electrodului de hidrogen, de tipul:

$$-Zn/ZnSO_4 \text{ sol. } /H^+ \text{ sol. } /H_2-Pt\ (+)$$

Reacțiile: $Zn \rightarrow Zn^{2+}+2\,e^-$ și $H^+ + e^- \rightarrow H$;

sînt generatoare de curent. *Fem* a pilei va fi dată de relația:

$$E=E_+-E_-=\frac{RT}{ZF}\ln\frac{a_{H^+}}{p_{H_2}}-E^0_{Zn}-\frac{RT}{ZF}\ln a_{Zn^{2+}}=-\left(E^0_{Zn}+\frac{RT}{F}\ln a_{Zn^{2+}}\right)$$

în condiții standard ($a_{H^+}=1$ și $p_{H_2}=1$ atm). Se observă că *fem* a pilei este egală numeric cu potențialul electrodului de Zn. Dacă în soluția de $ZnSO_4$, $a_{Zn^{2+}}=1$, *fem* a pilei devine egală cu potențialul standard al zincului: $E^0_{Zn}=-0{,}76$ V.

În cazul pilei: (+) $Cu/CuSO_4$ sol/H^+ sol/H_2—Pt (—)

cu procesele de electrod; $Cu^{2+}+2\,e^- \rightarrow Cu$ și $H \rightarrow H^+ + e^-$

și $$E=E_{Cu}-E_H=E^0_{Cu}+\frac{RT}{2F}\ln a_{Cu^{2+}} \text{ la } a_{H^+}=1 \text{ și } p_{H_2}=1 \text{ atm}$$

Scanned with OKEN Scanner

se observă că *fem* este egală cu potențialul electrodului de cupru. Dacă și în acest caz: $a_{Cu^{2+}}=1$ rezultă că $E=E^0_{Cu}=+0{,}34$ V.

În cazul metalelor alcaline se realizează electrozi de amalgam în medii apoase sau neapoase (etil-amină), pentru a se putea măsura potențialul de electrod în comparație cu electrodul de referință.

Determinîndu-se astfel în comparație cu un etalon (electrodul de hidrogen) potențialele de electrod standard pentru diferite metale sau sisteme redox, se realizează seria tensiunilor. Semnificația acestei serii rezidă în posibilitatea unui metal din stînga, de a dislocui din soluția ionilor, un altul din dreapta, care se depune. Metalele cu caracter reducător, care cedează ușor

TABELUL 10–2

Potențiale de electrod.

Nr.	Electrod	Reacția	E^0 (în V)
1.	Li^+/Li	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	−3,024
2.	K^+/K	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	−2,924
3.	$1/2\ Ba^{2+}/1/2\ Ba$	$Ba^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ba$	−2,90
4.	$1/2\ Ca^{2+}/1/2\ Ca$	$Ca^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ca$	−2,87
5.	Na^+/Na	$Na^+ + 2e^- \rightleftharpoons Na$	−2,71
6.	$1/3\ Al^{3+}/1/3\ Al$	$Al^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Al$	−2,35
7.	$1/2\ Mg^{2+}/1/2\ Mg$	$Mg^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Mg$	−2,34
8.	$1/2\ Zn^{2+}/1/2\ Zn$	$Zn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Zn$	−0,761
9.	$1/2\ Fe^{2+}/1/2\ Fe$	$Fe^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,440
10.	$1/2\ Cd^{2+}/1/2\ Cd$	$Cd^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cd$	−0,402
11.	$1/2\ Ni^{2+}/1/2\ Ni$	$Ni^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Ni$	−0,250
12.	$1/2\ Sn^{2+}/1/2\ Sn$	$Sn^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Sn$	−0,141
13.	$1/3\ Fe^{3+}/1/3\ Fe$	$Fe^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Fe$	−0,04
14.	$H^+ + 1/2\ H_2$ (Pt)	$2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons H_2$	±0,00
15.	Cu^{2+}/Cu^+	$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$	+0,18
16.	$1/2\ Sn^{4+}/1/2\ Sn^{2+}$	$Sn^{+4} + 2\ e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0,2
17.	$Ag/AgCl-Cl^-$	$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	+0,222
18.	$1/2\ Cu^{2+}/1/2\ Cu$	$Cu^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Cu$	+0,340
19.	$1/2\ O_2-Pt/OH^-$	$1/2\ O_2 + 2 \rightleftharpoons e^- + H_2O2\ OH^-$ (mediu alc)	+00,40
20.	Fe^{3+}/Fe^{2+}	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0,77
21.	Ag^+/Ag	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0,799
22.	Hg_2^{2+}/Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\ Hg$	+0,799
23.	$1/2\ O_2-Pt/OH^-$	$1/2O_2 + H_2O + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ OH^-$ (mediu neutru)	+0,8
24.	$1/2\ Hg^{2+}/1/2\ Hg$	$Hg^{2+} + 2\ e^- \rightleftharpoons Hg$	+0,854
25.	$1/2\ Br-Pt/Br^-$	$1/2\ Br_2 + e^- \rightleftharpoons Br$	+1,07
26.	$1/2\ O_2-Pt/H_3O^+$	$O_2 + 4\ H^+ + 4\ e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$ (mediu acid)	+1,23
27.	MnO_2/Mn^{2+}	$MnO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons Mn2^+ + 2\ H_2O$	+1,35
28.	$1/2\ Cl_2-Pt/Cl^-$	$1/2\ Cl_2 + e^- \rightleftharpoons Cl^-$	+1,36
29.	$1/2\ Au^{3+}/Au$	$Au^{3+} + 3\ e^- \rightleftharpoons Au$	+1,42
30.	PbO_2/Pb^{2+}	$PbO_2 + 4\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2\ H_2O$	+1,44
31.	MnO_4^-/Mn^{2+}	$MnO_4^- + 8\ H^+ + 5\ e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4\ H_2O$	+1,52
32.	MnO_4^-/MnO_2	$MnO_4^- + 4\ H^+ + 3\ e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2\ H_2O$	+1,63
33.	H_2O_2/H_2O	$H_2O_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons 2\ H_2O$	+1,88
34.	O_3/O_2	$O_3 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$	+1,9

Scanned with OKEN Scanner

electroni trecînd în ioni pozitivi, au potențialele negative. Metalele nobile care au caracter oxidant, se reduc ușor captînd electroni, au potențialele pozitive, aflîndu-se în seria tensiunilor în dreapta hidrogenului. Tot în dreapta hidrogenului se află nemetalele cu caracter oxidant.

Poziția hidrogenului în seria tensiunilor indică faptul că toate metalele cu potențial mai negativ se dizolvă în apă sau acizi cu dezvoltare de hidrogen. În tabelul 10-2 sînt date potențialele standard ale unor elemente în scara de hidrogen la 25°C, precum și reacțiile redox corespunzătoare.

10.2. Pile de concentrație

Sînt formate din doi electrozi identici care diferă prin concentrația soluției de electrolit în jurul electrozilor. Curentul care se naște se datorește tendinței celor două soluții de a ajunge la aceeași concentrație. În pila: $(+)Ag/AgNO_3\ a_1/AgNO_3\ a_2/Ag(-)$ dacă $a_1 > a_2$, în timpul funcționării pilei, la unul din electrozi se dizolvă Ag (—) iar la celălalt, se depune Ag (+). La trecerea unui curent de un faraday, se descarcă din soluția mai concentrată a_1, un ion gram de argint, depunîndu-se ca metal, în timp ce la electrodul imersat în soluția mai diluată a_2, trece în soluție tot un ion gram de argint.

Cele două soluții de concentrații diferite se separă printr-o membrană poroasă (figura 10-8) sau printr-un sifon electrolitic.

Dacă notăm cu n numărul de transport al ionilor NO_3^-, vor trece n ioni gram de azotat, din soluția mai concentrată în cea mai diluată și $1-n$ ioni gram de Ag^+ în sens invers. Global, ținînd cont de faptul că din soluția concentrată s-a separat un ion gram de Ag^+, iar în cea diluată a apărut un ion gram de Ag^+ prin procese de electrod, vom avea o îmbogățire a soluției mai diluate cu: $1-(1-n)=n$ ioni gram de argint. Din soluția mai concentrată dispar tot n ioni gram de Ag, astfel că numărul de ioni gram de Ag^+ transportați de un F, este de $2n$ (fig. 10-9). Afinitatea procesului va fi:

$$-A = 2nRT \ln \frac{a_1}{a_2} \quad \text{iar } fem: \ E = \frac{2nRT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (10-56)$$

Pe de altă parte, ținînd cont de cele două potențiale de electrod:

$$E_+ = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_1 \text{ și } E_- = E^0_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_2 \qquad (10-57)$$

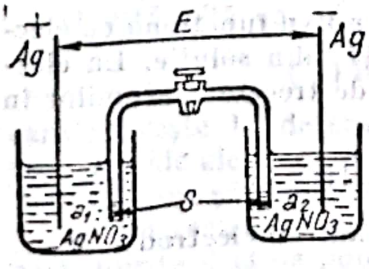


Fig. 10-8. Pilă de concentrație: S — sifon electrolitic.

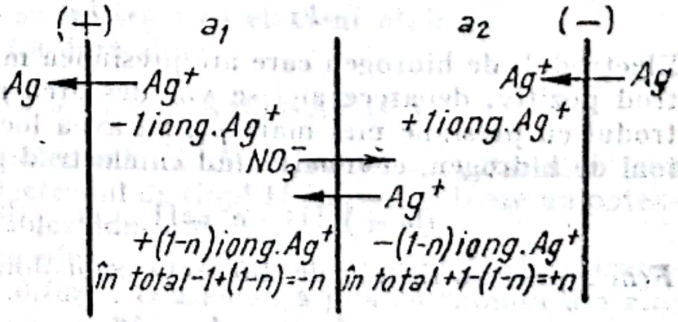


Fig. 10-9. Transportul ionic într-o pilă de concentrație.

Scanned with OKEN Scanner

fem este: $$E' = E_+ - E_- = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (10-58)$$

Diferența între cele două mărimi $\Delta E = E - E'$ este potențialul de difuzie care apare la interfața celor două soluții:

$$\Delta E = (2n-1) \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (10-59)$$

Paranteza din relația (10—59) se poate exprima prin vitezele de migrare:

$$\frac{2U_-}{U_+ + U_-} - \frac{U_+ + U_-}{U_+ + U_-} = \frac{U_- - U_+}{U_- + U_+} \qquad (10-60)$$

iar:

$$\Delta E = \frac{U_- - U_+}{U_- + U_+} \cdot \frac{RT}{F} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (10-61)$$

Relația (10—61) arată că potențialul de difuzie nu este un potențial de echilibru, cum sînt cele două potențiale de electrod (10—57), deoarece în expresia lui apar mărimile specifice fenomenului de transport U_+ și U_-.

Potențialul de difuzie apare și la alte pile, nu numai la cele de concentrație, dacă există diferențe de concentrație la joncțiunea lichid-lichid. Micșorarea lui se realizează intercalînd între cei doi electrozi, soluția unui electrolit la care $n_+ = n_- = 0{,}5$ (KCl). Practic acest lucru se realizează dacă cei doi electrozi se află în două pahare diferite, iar legătura între ele se face printr-un tub de sticlă în formă de *U*, efilat la capete și umplut cu electrolit de legătură (soluție de KCl).

Înlăturarea potențialului de difuzie se mai realizează în pilele fără transport, la care se elimină interfața soluție-soluție, prin folosirea unui singur electrolit. Asemenea pile sînt cele de gaz, de amalgam și cele care conțin un electrod de tip II (W e s t o n).

10.2.1. Pile de gaz

Aceste dispozitive se pot realiza în două moduri:

a) cu un singur electrolit, deci fără potențial de difuzie, cum este de exemplu pila de hidrogen formată din:

$$(-)\underset{p_1}{H_2} - Pt/HCl\ a/Pt - \underset{p_2}{H_2}\ (+) \qquad p_1 > p_2$$

Electrodul de hidrogen care are presiunea mai mică (p_2) va funcționa ca electrod pozitiv, deoarece aici se vor descărca ionii de H^+ din soluție. La electrodul cu presiune mai mare p_1, va avea loc reacția de trecere a atomilor în ioni de hidrogen, el funcționînd ca electrod negativ:

$$(\text{la } +)\ H^+ + e^- \rightleftharpoons H \quad \text{și} \quad (\text{la } -)\ H \rightleftharpoons H^+ + e^-$$

Fem a pilei va fi dată de diferența celor două potențiale de electrod:

$$E = E_+ - E_- = 0{,}059 \lg \frac{a}{\sqrt{p_2}} - 0{,}059 \frac{a}{\sqrt{p_1}} = 0{,}059 \lg \frac{p_1}{p_2} \qquad (10-62)$$

Scanned with OKEN Scanner

Relația (10—62) arată că procesul generator de curent este scăderea presiunii hidrogenului de la p_1 la p_2 (destinderea gazului).

b) cu două soluții de electrolit, de două concentrații diferite, dar cu aceeași presiune de gaz la cei doi electrozi, cum este de exemplu pila formată din:

$$(+)\ H_2—Pt/H^+ \quad a_1/H^+ \quad a_2/Pt—H_2 \quad (-) \qquad a_1 > a_2$$

În acest caz apare și un potențial de difuzie la joncțiunea celor două soluții de concentrații acide diferite.

10.2.2. Pile de amalgam

Aceste pile se pot realiza tot cu un singur electrolit, asociind doi electrozi de amalgam, de concentrații diferite în metal:

$$(-)Hg—\underset{C_1}{Cd}/CdSO_4 \text{ sol } C/\underset{C_2}{Cd}—Hg\ (+) \qquad C_1 > C_2$$

Concentrația ionului de Cd^{2+} fiind aceeași la ambii electrozi (C) *fem* va fi:

$$E = E^0 + 0{,}029 \lg \frac{C}{C_2} - E^0 - 0{,}029 \lg \frac{C}{C_1} = 0{,}029 \lg \frac{C_1}{C_2} \qquad (10—63)$$

Procesul generator de curent este diluarea amalgamului la electrodul mai concentrat (electronegativ), la care se produce reacția:

$Cd \rightarrow Cd^{2+} + 2\,e^-$, spre deosebire de electrodul pozitiv (mai diluat) la care se descarcă ionii: $Cd^{2+} + 2\,e^- \rightarrow Cd$

10.2.3. Pile combinate

Aceste pile au tot un singur electrolit, la fel ca și pilele de gaz și amalgam, neprezentînd potențial de difuzie. Ele se realizează combinînd electrozi de tipul II cu cei de tipul I.

Un exemplu îl constituie elementul W e s t o n (fig. (10-3):

$$(-)\ Hg—Cd/CdSO_4 \text{ sol. saturată/pastă } Hg_2SO_4—Hg\ (+)$$

la care reacția totală este: $Hg_2SO_4 + Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,Hg$.

Este o pilă fără potențial de difuzie, ușor de realizat, cu o bună reproductibilitate ($E = 1{,}0183$ V), de aceea se folosește ca element etalon.

O altă pilă combinată este formată din:

$$(-)\ K—Hg/KCl \text{ sol/pastă } AgCl—Ag\ (+)$$

care servește la determinarea potențialului de electrod al potasiului (sau altor metale alcaline), deoarece electrodul de tipul II (Ag—AgCl) are un potențial constant și bine determinat, folosindu-se ca etalon.

Se pot realiza și pile duble, cu ajutorul pilelor de concentrație fără transport, lipsite deci de potențial de difuzie. O asemenea pilă combinată din alte două pile, fiecare cu un electrod de gaz și unul de tip II, este:

$$\underset{p}{H_2}—Pt/HCl, \underset{a_1}{AgCl}/Ag/\underset{a_2}{AgCl}/HCl/\underset{p}{H_2}—Pt \qquad (a_1 > a_2)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau pila combinată din alte două cu cîte un electrod de tip I şi tip II:

$$Zn/ZnCl_2\ a_1,\ Hg_2Cl_2/Hg/Hg_2Cl_2,\ ZnCl_2\ \ a_2/Zn \qquad (a_1 > a_2)$$

la care *fem* este dată de lucrul de diluţie a soluţiei concentrate a_1

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln \frac{a_1}{a_2} \qquad (10-64)$$

10.3. Aplicaţiile potenţiometriei

10.3.1. Determinarea constantelor de echilibru din potenţialele standard

Pentru o reacţie de tipul: $A+B \rightleftharpoons C+D$ afinitatea va fi:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]} \quad (10-65).$$ La echilibru $\Delta G = 0$

deci:

$$\frac{-\Delta G^0}{RT} = \ln \frac{[C]\cdot[D]}{[A]\cdot[B]} \quad (10-66) \text{ sau } E^0 = -\frac{\Delta G^0}{ZF} = \frac{RT}{ZF} \ln K \qquad (10-67)$$

Trecînd la logaritmi zecimali şi înlocuind constantele, se obţine:

$$E^0 = \frac{0{,}059}{Z} \lg K \text{ şi } \lg K = \frac{E^0 Z}{0{,}059} = 16{,}9 \cdot E^0 Z \qquad (10-68)$$

Dacă în reacţie intervin şi produşi gazoşi, trebuie să se ţină seama şi de presiunea parţială a acestora, iar relaţia (10—65) conduce la:

$$E = \frac{RT}{ZF} \ln K + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{p_C p_D}{p_A p_B} \qquad (10-69)$$

Astfel pentru determinarea constantei de echilibru pentru reacţia: $H_2 + Cl_2 = 2\ HCl$ se alcătuieşte pila: $(-)\ H_2 - Pt/HCl\ sol/Cl_2 - Pt\ (+)$ *Fem* a pilei în soluţie normală de HCl este la 20°C, $E = 1{,}366$ V, iar presiunea parţială a HCl deasupra soluţiei este: $p_{HCl} = 2{,}96 \cdot 10^{-4}$ atm.
Deci:

$$\lg K_p = \frac{2 \cdot 1{,}3660}{0{,}059} + \lg (2{,}96 \cdot 10^{-4})^2 = 39{,}24 \text{ iar}$$

$$K_p = 10^{39{,}24} = 1{,}74 \cdot 10^{39}$$

În cazul reacţiei $Cu^{2+} + Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + Cu$, *fem* standard este:

$$E^0 = 0{,}34 + 0{,}76 = 1{,}1 \text{ V iar } \lg K = \frac{2 \cdot 1{,}1}{0{,}059} = 37{,}2 \text{ şi } K = 1{,}6 \cdot 10^{37}$$

Calculele arată că ambele reacţii sînt practic totale.

Scanned with OKEN Scanner

10.3.2. Măsurarea electrometrică a *p*H-ului

Pentru a se determina *p*H-ul unei soluții se alcătuiește o pilă de forma: Electrod indicator /H^+/ sol H_x^+/ KCl sol. sat. /electrod de comparație. Ca electrod de comparație se folosește electrodul de calomel, iar ca electrod indicator de *p*H se poate folosi electrodul de H_2, de chinhidronă sau de sticlă. În cazul electrodului de H_2, cu pila:

$$(-)\ H_2-Pt/sol\ H_x^+/KCl\ sol.\ sat.\ Hg_2Cl_2/Hg\ (+)$$

reacția generatoare de curent este:

$$Hg_2Cl_2+H_2\rightleftharpoons 2\ Hg+2\ H^++2\ Cl^-,\ \text{iar } \textit{fem} \text{ este:}$$

$$E=E^0-\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=E^0+\frac{RT}{0{,}4343}\ pH\quad (10-70)\ \text{la}\ pH_2=1\ \text{atm.}$$

La 25°C și în soluție saturată de KCl, potențialul electrodului de calomel este: $E^0=0{,}25$ V, de unde se poate deduce:

$$pH=\frac{E-0{,}25}{0{,}059}\qquad (10-71)$$

Relația (10—71) arată că măsurînd *fem* a pilei, se poate calcula *p*H-ul soluției.

Dacă se folosește electrodul de chinhidronă, se realizează pila: (+)Pt— Electrodul de chinhidronă /sol H_x^+/KCl sol. sat., Hg_2Cl_2/Hg (—) cu *fem* $E=E_{ch}-E_{cal}=E^0_{ch}+\frac{RT}{F}\ln/H^+/-E^0_{cal}=0{,}7+0{,}059\lg/H^+/-0{,}25$, de unde rezultă:

$$pH=\frac{0{,}7-0{,}25-E}{0{,}059}\qquad (10-72)$$

Cînd se folosește electrodul de sticlă, pila are forma: Electrod de sticlă /sol H_x^+/ KCl sol. sat., Hg_2Cl_2/Hg iar *fem* este: $E=E^0+$

$$+\frac{RT}{F}\ln a_{H^+}=E^0-0{,}059\ pH\ (\text{la } 25°C)\qquad (10-73)$$

unde E^0 este o constantă care depinde de natura sticlei, de soluția din interiorul sticlei, de potențialul electrodului de calomel etc. Pentru determinarea lui E^0 se face etalonarea pilei cu ajutorul unor soluții tampon de *p*H cunoscut. Aceste pile debitează un curent foarte slab ($5\cdot10^{-13}$A) care se măsoară cu instrumente sensibile (electrometre sau tuburi electronice). Aparatele conținînd astfel de pile și instrumentele respective, poartă numele de *p*H-metre.

10.3.3. Determinarea factorului de activitate

Una din aplicațiile cele mai importante ale pilelor de concentrație este determinarea factorului mediu de activitate. Astfel pentru determinarea factorului de activitate al soluției de HCl, se determină *fem* a pilei de concentrație:

$$(+)H_2-Pt/HCl\ sol\ C_1/HCl\ sol\ C_2/H_2-Pt\ (-)$$

Scanned with OKEN Scanner

Acitivitatea ionilor de H^+ din soluția 1, se determină dacă soluția 2 este atît de diluată, încît se poate considera $a_{H^+} = C_{2H^+}$ și $f_2 = 1$. *Fem* a pilei va fi (dacă se elimină potențialul de difuzie prin alcătuirea unei pile duble):

$$E = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H_1^+}}{a_{H_2^+}} = \frac{RT}{F} \ln \frac{C_1 \cdot f_1}{C_2 \cdot f_2} \qquad (10-74)$$

Practic se procedează astfel: se menține concentrația C_1 constantă și se măsoară *fem* a pilei la diferite concentrații C_2 (mici) astfel încît $f_2 = 1$. Cunoscînd pe E, C_2 și C_1 se calculează f_1.

10.3.4. Titrarea potențiometrică

Titrarea potențiometrică se bazează pe folosirea ca indicator în reacția de titrare a unui electrod polarizat, la care potențialul se modifică în funcție de reactivul adăugat, sau în raport cu ionul de titrat. Potențialul electrodului face un salt la punctul de echivalență. Pot fi urmărite potențiometric, reacții de precipitare, oxido-reducere, acido-bazice etc. După metoda clasică se măsoară *fem* la o pilă formată din:

electrod indicator /soluție de analizat/ electrod de comparație

și se reprezintă grafic variația acesteia în funcție de volumul de reactiv adăugat.

O altă metodă, diferențială, împarte soluția în două părți egale, în vase diferite, în care se introduce cîte un electrod indicator identic (1 și 2). Între cele două vase (figura 10-10) se realizează legătura prin sifonul 3 și se măsoară cu un milivoltmetru potențialul pilei de concentrație, care variază cu reactivul adăugat din biureta 4, astfel încît una din soluții să fie titrată în avans cu 0,2 cm^3 față de cealaltă. Diferența de potențial între cei doi electrozi este maximă cînd prima soluție este complet titrată, acesta reprezentînd *punctul de echivalență*.

Se reprezintă grafic în ordonată dE/dv și în abscisă volumul v de reactiv. Metoda se folosește la determinarea punctului de echivalență la acizi și baze slabe, la titrarea soluțiilor colorate, la titrarea amestecurilor de ioni etc.

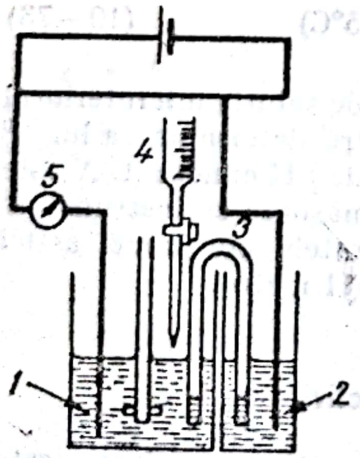


Fig. 10-10. Aparat pentru titrare potențiometrică: 1 și 2 – electrozi indicatori, 3 – sifon electrolitic, 4 – biuretă, 5 – milivoltmetru.

Să considerăm reacția redox:

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

$$\lg K = \frac{E^0_{Ce} - E^0_{Fe}}{0{,}059} = \frac{1{,}6 - 0{,}77}{0{,}059} = 14{,}2 \quad \text{și}$$

$$K = 10^{14{,}2} = 1{,}58 \cdot 10^{14}$$

Se titrează soluția unei sări de Ce^{IV} 0,1 M cu o soluție mai concentrată de Fe^{II} 1 M (pentru a nu se produce o mare variație de volum). În figura 10-11 este dată variația potențialului electrodului indicator imersat în soluția de Ce^{IV}, de la valoarea caracteristică sistemului Ce^{IV}/Ce^{III} (1,6 v) la cea a sistemului Fe^{III}/Fe^{II} (0,77 v). Acesta avînd un potențial inferior, joacă rol de reducător. Se observă saltul de potențial la punctul de echivalență. Dacă s-ar

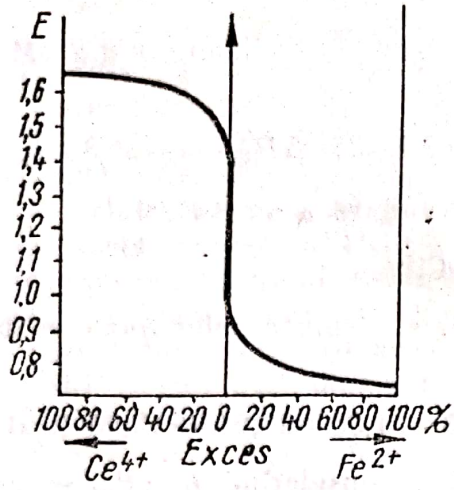


Fig. 10-11. Curba de titrare potențiometrică a sistemului $Ce^{4+}+Fe^{2+}$.

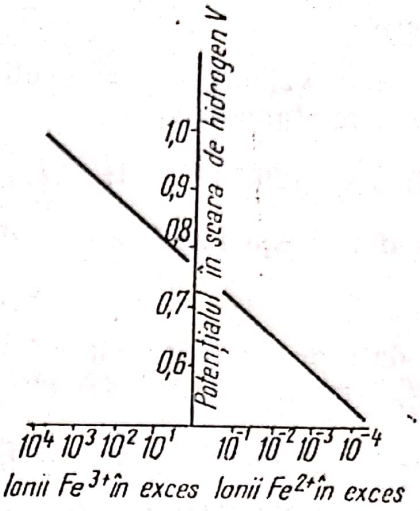


Fig. 10-12. Variația potențialului electrodului de Fe^{3+}/Fe^{2+}.

fi realizat titrarea reducătorului (Fe^{2+}) cu oxidant (Ce^{4+}) curba ar fi avut o alură inversă (de la valori mici ale potențialului la valori mari) și ar fi prezentat același salt la echivalență. În figura 10-12 este redată variația potențialului electrodului de Fe^{3+}/Fe^{2+} în funcție de concentrațiile ionilor de Fe^{3+} sau Fe^{2+}.

10.3.5. Determinarea solubilității sărurilor pe cale potențiometrică

Pentru a determina produsul de solubilitate la sărurile greu solubile se realizează pile, în care un electrod este de referință, iar altul de tipul II, conține precipitatul la care se referă determinarea. Astfel pentru determinarea produsului de solubilitate la AgCl, se alcătuiește pila:

$$(-)\ H_2-Pt/H^+Cl^-\ sol/AgCl\ pastă\ -Ag\ (+)$$

căreia *i* se determină *fem*:

$$E=E^0_{AgCl}-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=E^0_{Ag}+\frac{RT}{F}\ln P_s-\frac{RT}{F}\ln a_{Cl^-}=E_+ \quad (10-75)$$

Se observă că forța electromotoare a pilei în cazul în care $p_{H_2}=1$ atm și $a_{H^+}=1$ este dată de potențialul electrodului de clorură de argint, care conform relației (10—37) depinde de potențialul normal al electrodului de Ag, de produsul de solubilitate al AgCl și de concentrația ionilor de Cl^-. În cazul soluției de HCl 1*n*, $a_{Cl^-}=1$ și relația (10—75) devine:

$$E=E^0_{Ag}+\frac{RT}{F}\ln P_s=E^0_{AgCl}=0{,}222\ V$$

Din această valoare determinată experimental în condițiile respective, cunoscînd că $E^0_{Ag}=0{,}799$ V, rezultă:

$$0{,}222=0{,}799+0{,}059\ \lg P_s \text{ iar } \lg P_s=-\frac{0{,}577}{0{,}059}=-9{,}75$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv: $$P_s = 1{,}78 \cdot 10^{-10} = /Ag^+/ \cdot /Cl^-/$$

Această valoare se poate obține și pe cale termodinamică din căldurile de formare standard:

$$\Delta H^0_{AgCl} = -26{,}244 \text{ kcal}; \quad \Delta H^0_{Ag^+} = +18{,}43 \text{ kcal}; \quad \Delta H^0_{Cl^-} = -31{,}35 \text{ kcal}.$$

Conform legii lui H e s s, afinitatea standard a reacției:

$$AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

va fi dată de diferența căldurilor de formare a substanțelor finale și inițiale (în aproximația că $\Delta G^0 = \Delta H^0$):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0_{Ag^+} + \Delta H^0_{Cl^-} - \Delta H^0_{AgCl} = 18{,}43 - 31{,}35 + 26{,}244 = 13{,}30 \text{ kcal}$$

Ținînd cont de relația: $\Delta G^0 = -RT \ln K$ și considerînd $K = P_s$, se obține:

$$\lg P_s = \lg K = -\frac{\Delta G^0}{2{,}3RT} = -\frac{13 \cdot 304}{1 \cdot 364} = -9{,}75 \text{ și } P_s = 1{,}78 \cdot 10^{-10}$$

Cunoscînd această valoare, se determină concentrația fiecărui ion în contact cu precipitatul:

$$/Ag^+/ = /Cl^-/ \approx 10^{-5} \text{ ioni gram/litru}$$

10.4. Polarizarea galvanică (electrochimică)

Toate considerațiile făcute pînă în prezent se referă la pilele și electrodele reversibile. În realitate procesele de electrod nu sînt reversibile nici în pile, nici în celulele de electroliză.

Modificarea potențialului de electrod în urma trecerii curentului electric, se numește polarizare electrochimică. Ea poate fi provocată de modificarea concentrației electrolitului din jurul electrodului (polarizare de concentrație) sau de apariția unor noi produși chimici la electrod (polarizarea chimică).

Urmărind ce se întîmplă la electrozi în timpul funcționării pilei D a n i e l - I a c o b i, se constată că la catod soluția sărăcește în $CuSO_4$, iar la anod se concentrează în $ZnSO_4$. Cum *fem* este dată de relația (10—8) se vede că ea va scădea în timpul funcționării pilei, datorită modificării potențialelor de electrod cu concentrația.

Trecînd prin pila respectivă curent electric de la o sursă exterioară, ea va funcționa ca o celulă de electroliză și anume, Zn se va depune la catod (electrodul negativ), iar Cu se va dizolva la anod (electrodul pozitiv). În urma electrolizei apare de asemenea o polarizare electrochimică, care însă duce la creșterea diferenței de potențial între electrozi, determinînd mărirea tensiunii exterioare, pentru continuarea electrolizei.

Din punct de vedere practic, fenomenele de polarizare sînt dezavantajoase atît în pile, cît și la electroliză. În primul caz ele duc la scăderea energiei debitate de pilă, iar în al doilea, la un consum de energie mărit pentru electroliză.

Fenomenul polarizării electrochimice se poate urmări în modul următor: se realizează o celulă de electroliză cu $CuSO_4$ diluat, doi electrozi de Pt și o

Scanned with OKEN Scanner

sursă de curent, în circuitul căreia se introduce un galvanometru şi un voltmetru. La început, la o tensiune mică se observă că trece un curent redus (rezidual). La catod şi anod se descarcă Cu şi O_2, care formează pila: $Cu/CuSO_4/O_2-Pt$. *Fem* a pilei este opusă tensiunii celulei de electroliză, de aceea se numeşte forţă contra electromotoare. Este necesară mărirea tensiunii exterioare pînă la o anumită valoare, deasupra căreia intensitatea curentului creşte liniar cu tensiunea (figura 10-13). Din acel moment are loc electroliza soluţiei. Se numeşte tensiune de descompunere E_d (sau V_d) diferenţa de potenţial minimă, externă, aplicată unei pile cu electrozi inerţi, pentru a avea loc electroliza soluţiei. Peste o anumită valoare a tensiunii, curentul tinde spre o limită, numit curent de saturaţie. El se explică prin sărăcirea soluţiei în ioni în preajma electrodului. Intensitatea curentului de saturaţie (înălţimea lui i_{sat}) este determinată deci de numărul ionilor (concentraţia) ce pot ajunge la electrod prin difuzie din interiorul soluţiei; tensiunea de descompunere E_d este egală cu diferenţa potenţialului electrozilor reversibili ai pilei, ce se formează prin electroliză.

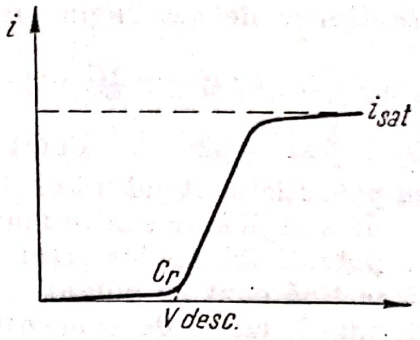


Fig. 10-13. Curba curent-tensiune la electroliza unei soluţii.

Legea lui O h m în cazul soluţiilor de electroliţi, ia forma:

$$i=\frac{E_d-fem}{R} \qquad (10-76)$$

observîndu-se că pentru a se produce electroliza, este necesar ca E_d să depăşească forţa contra electromotoare.

Astfel pentru a electroliza o soluţie de $CdSO_4$, este necesară o altă valoare pentru E_d, decît la soluţia de $CuSO_4$, deoarece în acest caz se formează pila: Cd/Cd^{2+}, H_2O/O_2-Pt. E_d se calculează în cele două cazuri, ţinînd cont de potenţialele de electrod:

$$E_{d_{(CuSO_4)}}=E^0_{O_2}-E^0_{Cu}+0{,}029\ \lg\frac{[OH^-]}{[Cu^{2+}]};\quad E_{d_{(CdSO_4)}}=E^0_{O_2}-E^0_{Cd}+0{,}029\ \lg\frac{[OH^-]}{[Cd^{2+}]}$$

Dacă se elimină influenţa concentraţiilor ionice, atunci tensiunea E_d caracterizează univoc un anumit cuplu de ioni, putînd servi scopurilor analitice. Cînd se vorbeşte despre un ion, în locul tensiunii de descompunere se foloseşte termenul de potenţial de descărcare, care depinde de valoarea potenţialului de electrod şi de soluţia de electrolizat.

Polarizarea chimică poate fi redusă prin consumarea produşilor de electroliză în reacţii secundare cu anumite substanţe numite depolarizanţi. Polarizarea de concentraţie se poate îndepărta prin agitarea soluţiei, care realizează omogenizarea ei.

Tensiunile de descompunere la electroliză se pot calcula şi pornind de la datele termodinamice ale reacţiilor chimice. Astfel pentru a calcula E_d necesară electrolizei soluţiei de HCl, se consideră pila corespunzătoare reacţiei chimice:

$$H_2+Cl_2\rightleftharpoons 2\ HCl;\quad \Delta H=-62{,}8\ kcal;\quad H_2-Pt/HCl\ sol.\ In/Cl_2-Pt$$

Scanned with OKEN Scanner

Tensiunea de descompunere se calculează considerînd relaţia aproximativă:

$$EZF = -\Delta G = -\Delta H \ (10-77); \quad E = \frac{4{,}18 \cdot 62{,}800}{2 \cdot 96 \cdot 500} = 1{,}36 \text{ V};$$

Deci *fem* a pilei în condiţiile: $a_{H^+} = a_{Cl^-} = 1$ şi $p_{H_2} = p_{Cl_2} = 1$ atm, este egală cu potenţialul standard al electrodului de clor: $E^0 = 1{,}36$ V.

În soluţii care conţin mai mulţi ioni, aceştia se descarcă pe rînd, pe măsură ce potenţialul de descărcare al fiecărui ion a fost atins. Bineînţeles, trebuie să se ţină cont că potenţialul de electrod este determinat atît de potenţialul standard, cît şi de concentraţia ionului.

Faptul că o soluţie apoasă conţine ioni de H^+ şi OH^- este de o mare importanţă. Aceşti ioni sînt de fapt componenţii principali ai unei pile: $H_2 - Pt/H^+ \ a = 10^{-7}/OH^- \ a = 10^{-7}/Pt - O_2$ cu următoarele procese de electrod:

$$H_2 \rightarrow 2\,H^+ + 2\,e^- \text{ (la anod) şi } 1/2\,O_2 + H_2O + 2\,e^- \rightarrow 2\,OH^- \text{ (la catod)}$$

Potenţialul standard al hidrogenului este zero (în $a_{H^+} = 1$ *n*), dar în H_2O:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln 10^{-7} = 0{,}059 \lg 10^{-7} = -0{,}41 \text{ V}$$

Din aceeaşi cauză se modifică şi potenţialul electrodului de oxigen (valoarea standard 0,4 V este în mediu alcalin cu $a_{OH^-} = 1$ *n*):

$$E_0 = E^0 - \frac{RT}{F} \ln /OH^-/ = 0{,}4 - 0{,}059 \lg 10^{-7} = +0{,}81 \text{ V}$$

Deci *fem* a pilei va fi: $E = E_+ - E_- = 0{,}81 + 0{,}41 = 1{,}22 \text{ V} = E_d$

adică şi tensiunea de descompunere are aceeaşi valoare. Dacă se calculează $fem = E_d$ pentru un mediu acid sau pentru unul bazic se constată că în toate cazurile se modifică atît potenţialul electrodului de hidrogen cît şi cel al electrodului de oxigen (în funcţie de concentraţia ionilor H^+ şi OH^-) dar suma lor algebrică rămîne constantă, egală cu 1,22 V. Această valoare se află şi pe cale termodinamică, ştiind că pentru reacţia: $H_2 + 1/2\,O_2 = H_2O$, $\Delta H = -56{,}7$ kcal $= \Delta G$, de unde:

$$E = \frac{4{,}18 \cdot 56700}{2 \cdot 96500} = 1{,}22 \text{ V}$$

Deoarece potenţialul electrodului de hidrogen în apă ($a_{H^+} = 10^{-7}$) este $-0{,}41$ V, rezultă că toate metalele cu potenţial mai negativ de $-0{,}41$ V (decît Cd) degajă H_2 în contact cu apa. Cum potenţialul de descărcare al hidrogenului variază cu creşterea concentraţiei ionilor de H^+ (tinzînd spre zero cînd $/H^+/ = 1$ *n*), rezultă că în soluţii acide şi alte metale cu potenţialele cuprinse între 0,4 şi 0 V (Fe, Ni, Sn) degajă H_2. De aceea metalele cele mai active descompun apa, în timp ce celelalte (din stînga hidrogenului) sînt atacate doar de acizi, prin deplasarea H_2.

La electroliză, în soluţii apoase, trebuie să se ţină cont de ordinea de descărcare a ionilor (în prezenţa ionilor H^+ şi OH^-). Astfel electrolizînd o soluţie apoasă de KCl, la catod în locul ionului K^+ se descarcă ionul H^+, avînd potenţialul $-0{,}41$ V faţă de $-2{,}92$ V (pentru K^+). Pentru anod este valabilă aceeaşi regulă, de aceea se descarcă oxigenul înaintea altor anioni mai oxidanţi (cu potenţiale mai mari).

Scanned with OKEN Scanner

10.4.1. Polarografia

Polarografia este o metodă fizico-chimică care se bazează pe înregistrarea cu un potenţiometru automat numit polarograf (fotografic, mecanic sau osciloscopic) a curbelor de polarizare tensiune-curent. J. Heyrovski în 1921 a observat că depunerea ionilor metalici pe un catod picurător de Hg, care le dizolvă, se caracterizează printr-un potenţial constant, independent de concentraţia lor în soluţie. Acesta se numeşte potenţial de semipalier (semiundă) şi reprezintă potenţialul jumătăţii de treaptă pe curba de descărcare, el are o valoare constantă în condiţii standard şi caracterizează calitativ ionul din soluţie. Înălţimea palierului este proporţională cu concentraţia ionului în soluţia respectivă. La diferite concentraţii (C_1, C_2, C_3) curbele de descărcare vor arăta ca în figura 10-14, potenţialul de semiundă ε 1/2 rămînînd acelaşi pentru un anumit ion.

Analiza cantitativă s-ar putea realiza, dacă curentul de saturaţie ar depinde numai de difuzia ionilor, nu şi de migrarea lor sub influenţa gradientului de potenţial electric. Migrarea contribuie cu atît mai mult la curentul de saturaţie, cu cît numărul de transport al ionului respectiv n_i este mai mare şi se poate elimina făcînd ca $n_i \to 0$. Pentru acest scop se folosesc concentraţii mari dintr-un electrolit străin, care nu se electrolizează în aceste condiţii (de exemplu NH_4Cl), dar care preia transportul total al curentului între electrozi, în timp ce trecerea curentului la suprafaţa electrodului se realizează numai prin ionul care se descarcă. Acesta ajunge la suprafaţa electrodului exclusiv prin difuzie, de aceea curentul de saturaţie se numeşte curent limită de difuzie. Valoarea intensităţii curentului la o tensiune oarecare este determinată de difuzia ionului (legea lui Fick):

$$i = ZF\frac{dn}{dt} = ZFDS\frac{C - C_0}{\delta} \qquad (10-78)$$

unde dn/dt este numărul de moli care difuzează în unitatea de timp;

Z şi F, valenţa ionului şi respectiv constanta lui Faraday;

D şi S, coeficientul de difuzie şi respectiv suprafaţa pe care se face difuziunea;

δ — grosimea stratului prin care are loc difuziunea;

C şi C_0 — concentraţia ionului în soluţie şi la electrod:

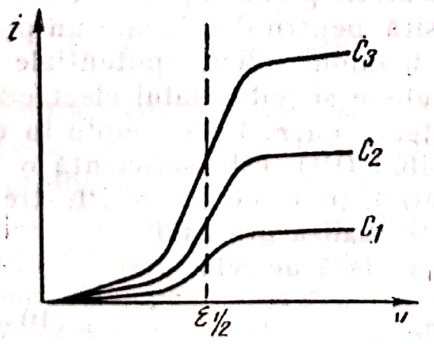


Fig. 10-14. Curbe de descărcare pe electrodul picurător de mercur în soluţii de diferite concentraţii ale aceluiaşi ion.

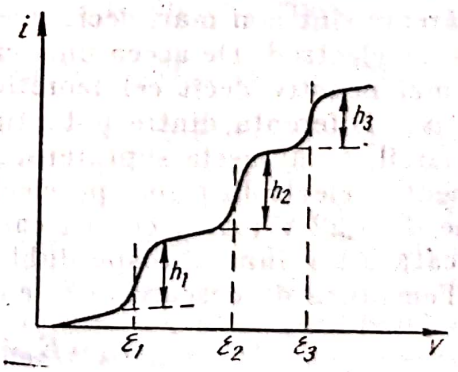


Fig. 10-15. Polarograma unei soluţii cu trei specii de ioni diferiţi.

Scanned with OKEN Scanner

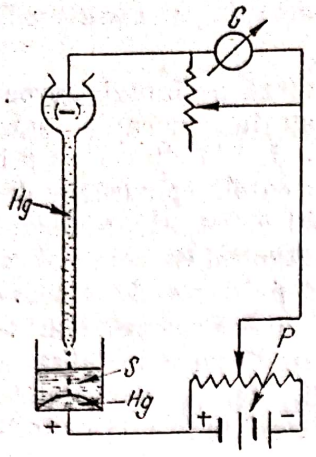


Fig. 10-16. Polarograful: S – soluția de analizat, G – galvanometru, P – potențiometru.

Cu creșterea tensiunii, crește și curentul, iar concentrația C_0 scade la zero. În aceste condiții, curentul limită de difuzie i_d, va fi proporțional cu concentrația C a ionului:

$$i_d = \text{const. } C \qquad (10-79)$$

Relația (10-79) stă la baza determinărilor cantitative, deoarece înălțimea palierului servește la determinarea concentrației ionului.

Astfel Heyrovski a elaborat o metodă de analiză calitativă și cantitativă, numită polarografie, care se bazează pe fenomenul de polarizare.

În figura 10-15 este redată o polarogramă, obținută într-o soluție cu 3 specii de ioni diferiți, care pot fi determinați pe această cale, atit calitativ cît și cantitativ. Pentru determinarea calitativă este suficient potențialul de semiundă (ε_1, ε_2, ε_3) care este caracteristic unui ion într-o anumită soluție de bază, cu un electrolit indiferent (transportor de curent). Pentru determinarea cantitativă însă trebuie făcute curbe de etalonare ($i = f(c)$ pentru fiecare specie de ioni în parte. Înălțimile h_1, h_2 și h_3 permit determinarea concentrației ionilor.

Polarograful conține în principiu o sursă de curent pentru electroliză, catodul picurător de Hg (polarizabil), un anod de Hg (pe fundul vasului de electroliză) nepolarizabil, cu potențial constant luat arbitrar zero, vasul de electroliză cu soluția de cercetat, un montaj potențiometric care permite varierea diferenței de potențial între electrozi și un aparat de măsură pentru intensitatea curentului (figura 10-16).

Metoda polarografică este foarte sensibilă, ea permite analiza unor cantități mici de substanță, cu o precizie moderată (5%).

10.4.2. Supratensiunea

Din cauză că la electrozi se produc și procese ireversibile, potențialele de descărcare sînt mai mari decît cele calculate teoretic pe baza proceselor reversibile de electrod. De aceea unii cationi necesită pentru descărcare un potențial mai negativ decît cel teoretic, la fel unii anioni solicită potențiale mai pozitive. Diferența dintre potențialul de depunere și potențialul electrodului reversibil, se numește supratensiune și se notează cu η. De exemplu în timpul electrolizei apei pe electrozi reversibili (Pt) este suficientă o tensiune de 1,22 V (egală cu cea calculată teoretic), pe electrozi de Pb, trebuie aplicată o tensiune aproape dublă, pentru a se realiza procesul.

Tensiunea de descărcare la electroliză va fi dată de relația:

$$E_d = E_+ + \eta_+ - E_- - \eta_- \qquad (10-80)$$

unde cu η_+ și η_- s-a notat supratensiunea la cei 2 electrozi.

Surplusul de tensiune este necesar pentru a învinge anumite piedici, cu alte cuvinte este necesară o energie suplimentară (de activare) a unui proces

Scanned with OKEN Scanner

lent. Supratensiunea este un fenomen de polarizare ireversibilă, pentru că forţa electromotoare a pilei formate prin electroliză rămîne sub valoarea tensiunii de descompunere. Supratensiunea se întîlneşte la descărcarea multor ioni, dar mai ales la descărcarea hidrogenului şi oxigenului.

TABELUL 10–3

Supratensiunea hidrogenului şi oxigenului

Metalul electrodului	η_{H_2}	η_{O_2} (în V)
Pt (buretoasă)	0,0	0,32
Pt (lucioasă)	0,26	0,81
Ni	0,2	0,45
Fe	0,4	0,32
Ag	0,46	0,45
Cu	0,5	0,49
Pb	0,64	0,31
Zn	0,7	—
Hg	0,8	—

Supratensiunea hidrogenului depinde de natura şi suprafaţa catodului precum şi de densitatea de curent. Ea este dată de relaţia empirică a lui T a f e l:

$$\eta = a + b \lg i \qquad (10-81)$$

unde a depinde de natura electrodului şi b este o constantă (0,11—0,12 V).

Supratensiunea oxigenului este relativ mare pe cei mai mulţi electrozi. În tabelul (10—3) sînt date supratensiunile pentru hidrogen şi oxigen pe cîţiva electrozi uzuali (în volţi).

Cauza supratensiunii este faptul că una din etapele elementare ale procesului de descărcare este lentă şi un produs intermediar se concentrează pe electrod, necesitînd un surplus de energie.

Etapele procesului de descărcare la electrod sînt: deplasarea ionilor în soluţie, adsorbţia ionilor la electrod, deshidratarea ionilor, descărcarea lor electrică, combinarea atomilor rezultaţi (sau aranjarea lor în reţea), îndepărtarea produşilor de la electrod.

Diverse teorii consideră diferite etape lente din această succesiune, provocînd supratensiunea. Interesant este faptul că metalele cu o mică supratensiune sînt buni catalizatori pentru reacţia:

$H_2 \rightleftharpoons 2\,H$ (Pt, Pd, Ni), în timp ce cele cu supratensiune mare (Pb, Hg) sînt răi catalizatori ai aceleiaşi reacţii chimice.

Tot în cazul hidrogenului, o serie de cercetări aduc argumente în sprijinul ideii că descărcarea ionului H^+ este etapa lentă. De fapt reacţia care are loc la electrodul de hidrogen: $2\,H^+ \rightleftharpoons H_2$ decurge în 3 stadii succesive:

$$H^+ + e \rightleftharpoons H \text{ (adsorbit)}; \quad 2\,H \rightleftharpoons H_2 \text{ (adsorbit)}; \quad H_{2(ads)} \rightleftharpoons H_2 \text{ (gaz)}$$

Supratensiunea gazelor, mai ales a hidrogenului, are o mare importanţă într-o serie de procese electrochimice. Aşa de exemplu în procedeul de obţinere a clorului şi hidroxidului de sodiu prin electroliza soluţiei apoase de NaCl, cu catod de Hg, din cauza supratensiunii mari a acestuia, este împiedicată degajarea H_2 pe catod, depunîndu-se Na metalic, care formează amalgam şi se poate îndepărta din celula de electroliză în alt vas, unde prin reacţia cu H_2O formează NaOH pur. Supratensiunea mare a H_2 pe Hg, permite ca în polarografie să se separe metalele nenobile, chiar cele alcaline, înaintea hidrogenului, ceea ce face posibilă dozarea lor polarografică. Supratensiunea hidrogenului pe Pb, face posibilă funcţionarea acumulatorului cu Pb.

Scanned with OKEN Scanner

10.4.3. Pasivarea

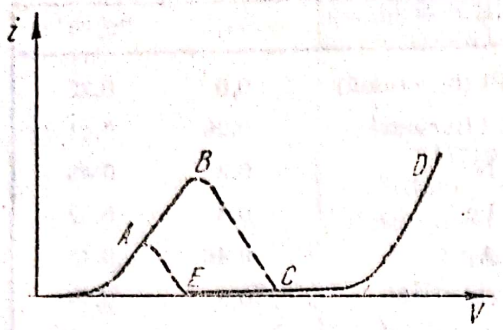


Fig. 10-17. Aspectul curbei de descărcare în cazul pasivării anodului.

Este tot un fenomen de polarizare ireversibilă, care apare la unele metale, mai ales din grupa ferului și se manifestă ca o rezistență la dizolvarea anodică a acestuia. Dacă se reprezintă $i=f(v)$ adică curba de descompunere a H_2SO_4 pe electrozi de Fe, ar trebui să se obțină o curbă de polarizare obișnuită, la catod degajîndu-se H_2 iar la anod dizolvîndu-se Fe. În realitate curba are aspectul din figura 10-17. La creșterea tensiunii, se obține o curbă normală pînă în punctul *B*. Creșterea în continuare a tensiunii și deci a potențialului anodic, în loc să dizolve ferul mai intens, provoacă o scădere a curentului (porțiunea *BC*) după care urmează o nouă creștere (*CD*) provocată de degajarea O_2 pe anod, fără dizolvarea acestuia. Ferul a devenit rezistent la dizolvare, s-a pasivat. La scăderea tensiunii, revenirea se face pe o altă cale *DCEA*, adică ferul rămîne rezistent la dizolvare și la tensiuni mai mici.

Deplasarea ireversibilă a potențialului unui electrod metalic spre valori mai pozitive, adică transformarea lui în metal mai nobil din punct de vedere electrochimic, se numește pasivare. Fenomenul se poate întîlni și la Co, Ni, Cr, Mo etc.

Un alt mod de pasivare este pe cale chimică, introducînd Fe, Cr, Al sau alte metale în HNO_3 sau H_2SO_4 concentrat (care au proprietăți oxidante). Explicarea pasivării este formarea pe suprafața metalului a unor oxizi superficiali, rezistenți la agenți chimici și la dizolvarea anodică. În cursul creșterii tensiunii se descarcă și O_2 (în punctul *B*) care oxidează suprafața și împiedică dizolvarea anodică. După formarea stratului compact de oxid, nu mai trece curent (punctul *C*) iar la tensiuni mai mari se degajă O_2.

Pasivarea se poate realiza și spontan sub acțiunea O_2 din atmosferă (la Al, aliaje de Ni, Cr, oțeluri inoxidabile etc.). Grosimea stratului de oxid în cazul Fe, Cr, Ni (de cca 20—70 Å) a fost studiată cu ajutorul razelor *X*.

Prin aceeași metodă s-a realizat și punerea în evidență a oxizilor stratului protector (Ni_2O_3, CuO, Cr_2O_3 etc.). Stratul protector persistă și în mediu acid.

Metalele pasivate nu mai deplasează metalele nobile din soluțiile lor, nu mai deplasează hidrogenul, deci nu se mai dizolvă. Înlăturarea pasivării se realizează prin zgîrierea suprafeței sau atingerea ei cu un electrolit conținînd ioni ai unui metal mai puțin nobil.

Aplicațiile pasivării sînt multiple: realizarea aliajelor antiacide și antioxidante, transportul H_2SO_4 concentrat și HNO_3 concentrat în cisterne de Fe sau Al, construirea redresorilor electrochimici. Aceștia din urmă se bazează pe faptul că o placă de Al, introdusă în electrolit, lasă să treacă curentul numai cînd funcționează ca și catod, deoarece la funcționarea anodică se pasivează.

Scanned with OKEN Scanner

10.4.4. Surse electrochimice de curent

Sursele electrochimice de curent sînt de două feluri:

— pile primare care furnizează curent electric pe seama unui proces chimic primar;

— pile secundare, sau acumulatoare, care furnizează curent pe seama transformărilor unor substanţe chimice rezultate la rîndul lor prin electroliză.

Pilele primare nu se mai pot regenera după consumarea substanţelor iniţiale, deşi în principiu o pilă reversibilă ar trebui să funcţioneze ca un acumulator; nici pila D a n i e l însă nu poate fi adusă la starea iniţială, deoarece difuziunea electrolitului este ireversibilă.

O pilă primară trebuie să conţină în principiu un anod nenobil fără tendinţă de pasivare, un lichid electrolitic care să nu dizolve anodul la circuit deschis şi un metal mai nobil în calitate de catod. Polarizarea fizică de concentraţie a electrozilor se poate remedia prin agitare, iar cea chimică prin prezenţa unor substanţe depolarizante.

Pila L e c l a n c h e (bateria de buzunar) este formată dintr-un anod de Zn (sub formă cilindrică) şi un catod de cărbune învelit într-un săculeţ de pînză cu praf de MnO_2 şi C. Electrolitul este o soluţie de NH_4Cl.

$$(-)\ Zn/NH_4Cl\ (MnO_2)/C\ (+)$$

La anod se dizolvă zincul iar la catod ionii NH_4^+ cedează protoni, care-şi pierd sarcina şi se fixează pe MnO_2.

$$2\,NH_4^+ + 2\,MnO_2 + 2\,e^- \rightleftharpoons 2\,NH_3 + Mn_2O_3 + H_2O;\quad Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2\,e^-$$

Amoniacul în prezenţa $ZnCl_2$ formează complexul $Zn(NH_3)_2Cl_2$, iar reacţia totală este:

$$Zn + 2\,NH_4Cl + 2\,MnO_2 \rightarrow /Zn(NH_3)_2Cl_2/ + + Mn_2O_3 + H_2O$$

Se observă deci că în timp ce la catod depolarizarea se realizează cu MnO_2, la anod creşterea concentraţiei ionilor de Zn^{2+} este înlăturată prin formarea complexului.

Pila are o *fem* de 1,5—1,6 V, capacitatea ei fiind de 2 A/h. Potenţialul catodului depinzînd de *p*H, cu timpul acesta se modifică şi odată cu el tensiunea pilei scade.

Varianta cea mai cunoscută a pilei Leclanche este pila uscată la care electrolitul este îmbibat într-un gel de amidon (figura 10-18).

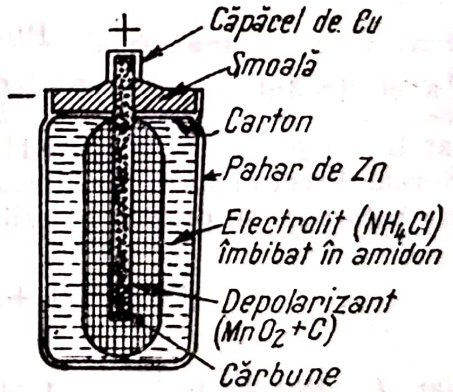


Fig. 10-18. Pila uscată tip „Pahar".

Pila cu oxid de mercur se caracterizează printr-o *fem* constantă (1,35 V) de aceea se utilizează uneori în locul acumulatoarelor în montajele de compensaţie potenţiometrică. Schema acestei pile este:

$$(-)\ Zn/KOH,\ K_2Zn(OH)_4/HgO-C\ (+)$$

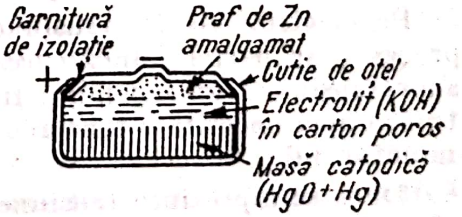


Fig. 10-19. Elementul alcalin cu HgO construit sub formă de pastilă.

Masa activă este HgO la catod și pulberea de Zn amalgamată la anod. Reacțiile din pilă sînt:

$$Zn+HgO\rightarrow ZnO+Hg;\ \text{și}\ ZnO+2\,KOH+H_2O\rightarrow K_2Zn(OH)_4$$

Această pilă se realizează de obicei sub formă de element plat (pastilă) după cum se vede în figura 10-19.

Pilele de combustie sînt tot pile primare, cu gaz, care folosesc energia chimică a reacțiilor de ardere (a H_2, CO, C etc.). Ideea arderii combustibilului în pile pentru a obține energia electrică nu este nouă, dar numai în ultima vreme și-a găsit soluția tehnică pentru utilizarea practică a acesteia. Astfel o pilă ce funcționează la 1000°C este următoarea: $CO(Fe)/Na_2CO_3/(Fe_3O_4)O_2$. La anod are loc reacția: $CO+1/2\,O_2\rightarrow CO_2$; $CO+CO_3^{2-}\rightarrow 2\,CO_2+2\,e^-$ iar la catod: $1/2\,O_2+2\,e^-+2\,Na^+\rightarrow Na_2O$.

Regenerarea electrolitului are loc prin reacția:

$$Na_2O+CO_2=2\,Na^++CO_3^{2-}$$

astfel încît reacția totală în pilă este arderea CO la CO_2. Randamentul ei este de cca 70% și *fem* de 1,95 V.

Cele mai importante pile secundare sînt: acumulatorul cu plumb sau acid și acumulatorul cu feronichel sau alcalin.

Acumulatorul de Pb este format din două plăci de Pb cu ochiuri umplute la catod cu Pb spongios și la anod cu PbO_2.

Electrolitul este o soluție de H_2SO_4 2 N ($\rho=1{,}24$):

$$(-)\ Pb/PbSO_4,\ H_2SO_4,\ PbO_2/Pb\ (+)$$

Reacția redox care furnizează energia stabilind *f e m* este:

$$Pb+Pb^{4+}\rightleftharpoons 2\,Pb^{2+}$$

La electrodul negativ: $Pb\rightleftharpoons Pb^{2+}+2\,e^-$ și $Pb^{2+}+SO_4^{2-}\rightleftharpoons PbSO_4$

iar la cel pozitiv: $PbO_2+4\,H^++2\,e^-\rightleftharpoons Pb^{2+}+2\,H_2O$; $Pb^{2+}+SO_4^{2-}\rightleftharpoons PbSO_4$. Sensul direct al săgeților indică procesul generator de curent, deci descărcarea. La încărcare se produc reacțiile în sens opus, deci procesul global este:

$$Pb+PbO_2+2\,H_2SO_4\underset{\text{încărcare}}{\overset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons}}2\,PbSO_4+2\,H_2O$$

iar $E=E^0+\frac{RT}{ZF}\ln\frac{[Pb^{4+}]}{[Pb^{2+}]}=1{,}74+0{,}029\ \lg\frac{0{,}9\cdot 10^{-4}}{(0{,}5\cdot 10^{-6})^2}\simeq 2{,}02$ V

deoarece solubilitatea PbO_2 este $0{,}9\cdot 10^{-4}$ moli/l și a $PbSO_4$ de $5\cdot 10^{-6}$ moli/l.

Pe electrozi de Pt tensiunea de descărcare a apei este de 1,22 V, acest proces n-ar permite încărcarea acumulatorului în mediu apos. Dar pe Pb, supratensiunea hidrogenului fiind de 0,64 V și a oxigenului de 0,31 V, electroliza apei necesită o tensiune de 2,17 V, ceea ce face posibilă încărcarea acumulatorului.

Dacă se reprezintă tensiunea la bornele acumulatorului în timpul încărcării și descărcării la intensitate constantă, se obțin curbele din figura 10-20. La încărcare tensiunea crește la început, apoi se menține între 2-2,1 V pînă

la terminarea procesului. Atunci, concomitent cu începutul electrolizei apei, se urcă tensiunea la borne pînă la valoarea necesară descărcării apei pe electrozi de Pb. La descărcare, tensiunea scade la început, apoi se menţine în jur de 2 V pînă la consumarea substanţei active, cînd scade brusc. Descărcarea trebuie oprită la tensiunea de 1,8 V. În timpul descărcării acumulatorului, densitatea H_2SO_4 scade, de aceea controlul stării de descărcare-încărcare se face prin măsurarea densităţii acestuia. Mai modern se folosesc bile de diferite densităţi şi culori care prin plutire sau cădere indică densitatea şi indirect descărcarea.

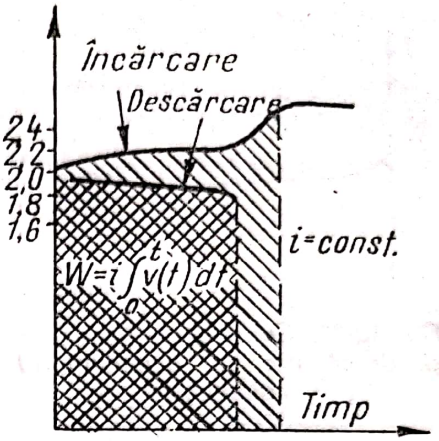


Fig. 10-20. Curbele de încărcare şi descărcare pentru acumulatorul cu plumb.

Acumulatoarele se caracterizează prin:

— *capacitate de curent*, definită prin cantitatea de curent în $A \cdot h$ pe care o debitează;

— *capacitate energetică*, adică energia furnizată, egală cu produsul dintre capacitatea de curent şi tensiunea medie:

$$W_{desc.} = i \int_0^t V(t) \cdot dt \quad (10-82)$$ (dată de aria haşurată în fig. 10-20)

— *randament de curent*: $\eta_i = \dfrac{\text{cantitatea de curent furnizată}}{\text{cantitatea de curent primită}} = 95\%$ (10—83)

şi

— *randamentul energetic*: $\eta_w = \dfrac{W_{desc.}}{W_{încărc.}} \simeq 80\%$ (10—84)

Acumulatorul de Pb este foarte sensibil la şocurile mecanice şi de curent, pe de altă parte este foarte greu. De menţionat este faptul că nu poate fi lăsat în stare descărcată deoarece se sulfatează (creşte în grosime stratul de $PbSO_4$ pe electrozi), ceea ce duce la scăderea capacităţii de curent.

Acumulatorul alcalin (fero-nichel) este de forma:

$$(-)\ Fe/KOH\ 21\%;\quad Ni_2O_3 n \cdot H_2O/Ni\ (+)$$

Reacţia globală generatoare de curent este:

$$Fe + Ni_2O_3 \underset{\text{descărcare}}{\rightleftharpoons} 2\,NiO + FeO$$

şi se poate descompune în cele două procese de electrod:

la electrodul negativ: $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2\,e^-$

şi la cel pozitiv: $Ni^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ni^{2+}$

$$\text{cu } E = E^0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Ni^{3+}]^2}{[Fe^{2+}]\,[Ni^{2+}]} \approx 1{,}33 - 1{,}35\ V$$

Deoarece Fe schimbă doi electroni, iar nichelul numai unul, masa activă la electrodul pozitiv este dublă faţă de cea de la electrodul negativ. Spre deosebire de acumulatorul cu Pb, la cel alcalin, electrolitul (KOH) nu intervine

Scanned with OKEN Scanner

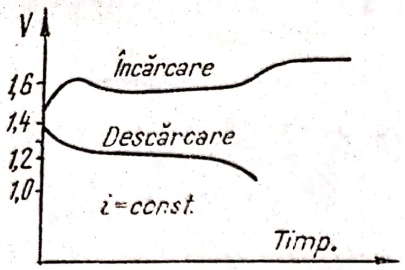


Fig. 10-21. Curbele de încărcare și descărcare la acumulatorul alcalin.

în procesul generator de curent. Curba de încărcare—descărcare (figura 10-21) arată că randamentul de curent și de energie sînt mai mici decît la acumulatorul acid ($\eta_i=70\%$ și $\eta_w=50\%$). Prin înlocuirea Fe cu Cd se îmbunătățește randamentul dar se ridică costul. Acumulatorul alcalin are rezistență mare la șocurile mecanice și de curent, precum și o greutate mică. Pe lîngă aceasta, acumulatorul alcalin poate fi lăsat în stare descărcată, fără a fi influențată capacitatea lui de curent.

10.5. Aplicațiile electrolizei

La trecerea curentului printr-o celulă de electroliză, are loc procesul de deplasare a ionilor către electrozi și apoi descărcarea acestora. Ansamblul acestor procese poartă numele de electroliză. Astfel într-o soluție de $AgNO_3$, cationii Ag^+ se descarcă la catod dînd Ag metalic, în timp ce la anod nu se descarcă ionii NO_3^- care au potențial mai mare decît ionii OH^- ai apei. Deci au loc reacțiile:

$$(-)\ Ag^+ + e^- \rightarrow Ag \text{ și}$$

$$(+)\ OH^- \rightarrow OH + e^-;\quad 2\,OH \rightarrow H_2O + O \qquad 2\,O \rightarrow O_2$$

Procesele în care intervine electronul ca partener, sînt procese primare de electrod, iar cele care au loc ulterior în preajma acestuia, sînt procese secundare.

În ansamblu, mersul electrolizei depinde atît de natura electrolitului (de speciile de ioni prezenți), cît și de natura electrodului (atacabil sau inert).

Studiul legăturii dintre cantitatea de electricitate care străbate electrolitul și masa produșilor rezultați la electrozi, l-a condus pe Faraday la legea empirică, exprimată prin relația:

$$m=\frac{Ait}{ZF}=\frac{AQ}{ZF} \qquad (10-85)$$

unde m este masa produsului rezultat la electrod;

$Q=i\cdot t$ — cantitatea de curent (în coulombi);

$F=96\,500$ C, cantitatea de electricitate necesară pentru a depune la electrod nu echivalent gram de substanță;

Raportul A/ZF se numește echivalent electrochimic și reprezintă cantitatea depusă (în grame) de un coulomb.

Se observă că pe această cale se pot determina echivalenții unor elemente. Bineînțeles că legea lui Faraday se respectă numai dacă produșii nu se consumă parțial în reacții secundare, sau dacă rezultă în întregime un singur produs secundar, bine definit.

Scanned with OKEN Scanner

10.5.1. Coulometria

Legea lui Faraday permite calculul cantității de curent $q=i\cdot t$, prin determinarea cantitativă a produsului rezultat la electroliză sau invers, cunoscînd intensitatea și timpul de electroliză, se poate afla cantitatea de substanță depusă la electrod.

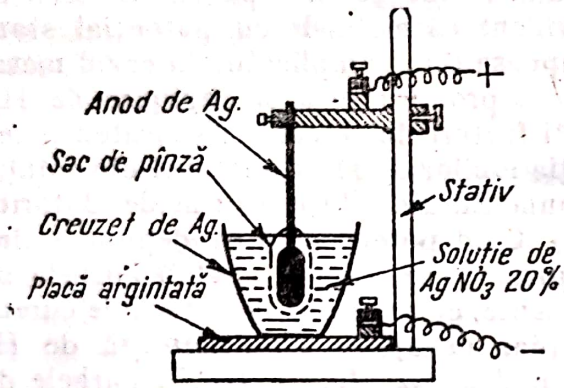


Fig. 10-22. Coulometru cu argint.

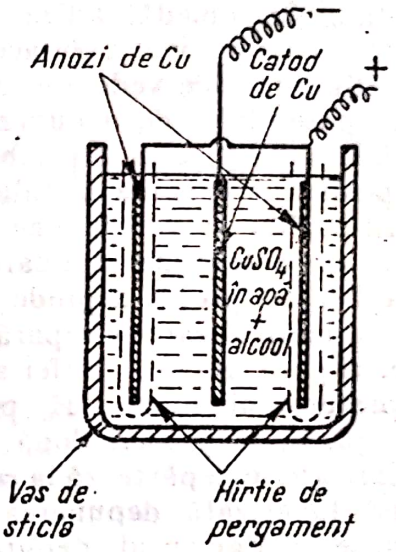


Fig. 10-23. Coulometru cu cupru.

Determinarea cantității de curent pe baza legii lui Faraday este obiectul coulometriei. Aparatele se numesc coulometre sau voltametre. Ele sînt de mai multe feluri: coulometre gravimetrice, cu gaz, titrimetrice etc.

Printre coulometrele gravimetrice se folosește coulometrul cu Ag, în care se electrolizează o soluție apoasă de $AgNO_3$, folosind drept catod un creuzet de Ag (care se cîntărește) și ca anod o bară de Ag (figura 10-22).

Pe aceeași bază funcționează și coulometrul de Cu, în care se depune pe o placă de Cu (catod) cupru metalic dintr-o soluție de $CuSO_4$, anodul fiind format tot din placă de Cu. Masa metalului depus se află cîntărind catodul înainte și după electroliză (figura 10-23).

Printre coulometrele cu gaz se amintește cel cu H_2 și O_2, în care se electrolizează o soluție de KOH. Hidrogenul degajat la catod este colectat într-un tub gradat, care servește la citirea volumului de gaz. Anodul este format din Pt spongioasă, astfel că O_2 degajat poate reacționa din nou cu H_2 (prin răsturnarea vasului) și reforma apa. Se observă că în acest caz cantitatea de curent se determină prin intermediul volumului de gaz măsurat la catod (figura 10-24).

La coulometrul titrimetric, iodul depus la anod prin electroliza unei soluții acidulate de iodură, se titrează cu $Na_2S_2O_3$, calculîndu-se astfel cantitatea de curent prin intermediul masei de iod stabilită în urma titrării.

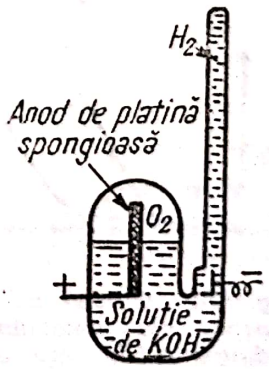


Fig. 10-24. Coulometru cu hidrogen și oxigen.

10.5.2. Hidroelectrometalurgia

Electroliza are numeroase aplicaţii în practica de laborator sau în industrie. Cu ajutorul ei se pot efectua o serie de reacţii care nu decurg în mod spontan în natură, avînd o afinitate pozitivă. Prin electroliză se obţin deci produşi mai bogaţi în energie liberă decît substanţele iniţiale.

Printre cele mai importante aplicaţii ale electrolizei se numără şi electrometalurgia umedă, adică separarea şi purificarea metalelor din soluţiile apoase ale ionilor lor. Pe această cale se obţin: Cu, Ag, Au, Pb, Zn etc.

Din punct de vedere electrochimic, separarea metalelor este caracterizată prin potenţialul de depunere al acestora, dar în soluţia apoasă care conţine şi ioni de H^+, există posibilitatea degajării hidrogenului pe catod, ceea ce împiedică depunerea metalului. Este evident că metalele cu potenţial standard pozitiv se vor depune din soluţii apoase fără complicaţii. În cazul metalelor cu potenţiale standard negative, se produce însă şi degajare de H_2. Acest ultim proces depinde de mai mulţi factori, între care şi supratensiunea H_2 pe metalul care se separă, concentraţia ionilor de H^+ şi metalici din soluţie etc. (figura 10-25). Astfel se poate depune Zn din soluţii uşor acide, datorită supratensiunii mari a H_2 pe Zn (0,7 V). Cînd potenţialele de depunere sînt apropiate, se pot ivi două cazuri. În primul caz (figura 10-26) curbele de polarizare se depărtează la cele două elemente, cu creşterea densităţii de curent fiind favorizată depunerea metalului (dar degajarea concomitentă de H_2 reduce randamentul depunerii). În al doilea caz (figura 10-27) curbele de polarizare se întretaie şi depunerea metalului este împiedicată de degajarea hidrogenului. De aceea este necesară întreruperea electrolizei înainte de epuizarea soluţiei (aşa se dirijează depunerea cromului din soluţii acide de cromaţi).

Se pot depune chiar două sau mai multe elemente simultan, realizînd astfel aliaje de o anumită compoziţie. Pentru aceasta este necesar să se dirijeze potenţialele celor două metale, prin modificarea concentraţiei lor în soluţie.

10.5.3. Galvanotehnica

Folosirea electrolizei la acoperirea unor suprafeţe cu metale (la catod) este cunoscută sub numele de galvanotehnică şi este foarte răspîndită, atît pentru a proteja suprafeţele metalice, cît şi pentru a le da un aspect plăcut. În afară de problemele de teorie electrochimică, discutate anterior, în acest caz o mare importanţă o are structura suprafeţei de acoperire.

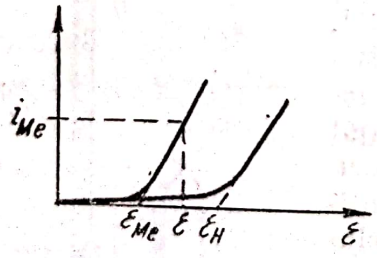


Fig. 10-25. Curbele de polarizare ale metalului şi hidrogenului în cazul unui metal nobil sau al unei supratensiuni mari a H_2.

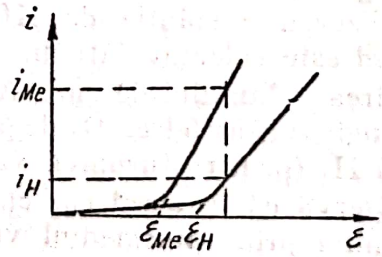


Fig. 10-26. Curbe de polarizare care se depărtează cu creşterea densităţii de curent; cantităţile depuse sînt date de proporţia $Me : H = i_{Me} : i_H$

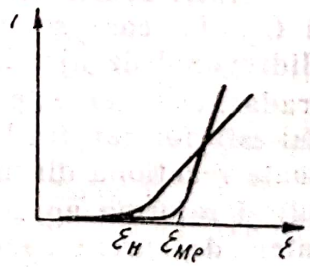


Fig. 10-27. Curbe de polarizare care se întretaie.

Depunerea metalului se face sub forma unor cristale mai mari sau mai mici, dar pot apărea și structuri poroase sau spongioase. Structura metalului depus este influențată pe de o parte de densitatea de curent, iar pe de altă parte de compoziția soluției. Astfel pentru a obține depozite de Cu sau Ag, se folosesc soluții de sulfat, azotat sau complecși cu cianură, care dau depozite aderente. Pentru obținerea unui depozit de Pt poros, se folosește acidul hexacloroplatinic H_2PtCl_6, în timp ce pentru obținerea de Pt lucioasă se folosesc soluții de fosfați. În unele cazuri se adaugă substanțe organice care influențează structura suprafeței depuse.

La piese cu formă complexă, există pericolul ca părțile mai ascunse să fie neuniform acoperite. În aceste cazuri se fac anozi cu anumite profiluri și se lucrează în soluții cu mare putere de pătrundere, adică cu capacitate mare de a uniformiza distribuția liniilor de forță ale cîmpului electric pe suprafața catodului.

10.5.4. Electroliza sărurilor topite

Metalele puternic electropozitive nu pot fi obținute prin electroliza soluțiilor apoase, deoarece nu se pot atinge potențialele lor de descărcare, nici la cele mai mari densități de curent realizabile și se produce numai degajarea hidrogenului. Obținerea lor electrochimică se face din săruri topite. Astfel se obțin metalele alcaline, alcalino-teroase și aluminiul.

Sărurile topite care provin din rețele ionice, își păstrează structura ionică, fiind bune conducătoare de curent; conductibilitatea lor este comparabilă cu a soluțiilor de electroliți.

Deoarece amestecurile de substanțe au puncte de topire mai joase decît substanțele pure, la electroliza topiturilor se adaugă anumite substanțe, pentru a crește randamentul de curent, prin scăderea temperaturii de topire.

Astfel la obținerea Al, se lucrează în topitură de Al_2O_3 cu adaos de criolit (Na_3AlF_6). Temperatura înaltă este menținută prin efect Joule, chiar de curentul de electroliză. Anozii fiind de grafit, oxigenul degajat la anod, în topiturile care conțin săruri oxigenate, atacă anodul, formînd CO_2, ceea ce contribuie la depolarizarea electrodului și scăderea tensiunii de descărcare a topiturii.

Un efect particular care apare la electroliza halogenurilor topite este „efectul anodic". În cursul electrolizei, clorul degajat la anod aderă la acesta, izolîndu-l de topitură, ceea ce contribuie la creșterea tensiunii și scăderea intensității curentului prin polarizarea anodului.

10.5.5. Tehnologii electrochimice

Electroliza NaCl în soluții apoase este o metodă industrială de mare importanță pentru obținerea NaOH, Cl_2 și H_2. Se aplică două variante: Într-una are loc electroliza saramurii pe anod de grafit și catod de Fe, cînd dintre cationii prezenți (H^+, Na^+) se descarcă hidrogenul. Deoarece soluția devine alcalină, potențialul de descărcare al hidrogenului se negativează (pînă la -1 V), rămînînd totuși inferior celui de descărcare al Na ($-2{,}7$ V). La anod, dintre anionii prezenți (Cl^- și OH^-) se descarcă Cl^-, deoarece potențialul de descărcare al OH^- din soluție neutră ($+0{,}82$ V) crește pe electrodul de C,

Scanned with OKEN Scanner

datorită supratensiunii ($\eta = 1{,}24$ V) și cu toate că alcalinizarea soluției produce o scădere a potențialului, el rămîne totuși superior clorului. În soluție rămîne NaOH:

$$Na^+ + Cl^- + H_2O \xrightarrow{1F} Na^+ + OH^- + 1/2\ H_2 + 1/2\ Cl_2$$

Se folosesc tensiuni mai mari decît cele calculate (3—5 V) deoarece o parte din energia electrică se pierde prin efect Joule, la încălzirea soluției.

A doua variantă folosește catodul de Hg, cu care Na formează amalgam:

$$Na^+ + Cl^- \xrightarrow[(Hg)]{1F} Na(Hg) + 1/2\ Cl_2$$

Pe catod de Hg descărcarea ionilor Na^+ suferă o puternică depolarizare, care scade potențialul de descărcare pînă la —1,9 V, paralel cu creșterea potențialului de descărcare al hidrogenului datorită supratensiunii mari pe Hg. Amalgamul format este descompus în alt compartiment, cu apă, în prezența unei plăci de Fe, pe care supratensiunea hidrogenului este mică:

$$2\ Na(Hg) + 2\ H_2O = H_2 + 2\ NaOH + (Hg)$$

Electroliza este folosită pe scară largă și în procese de reducere catodică fără depunere pe electrod. Pe lîngă faptul că electrodul este furnizor de electroni, reducerea este promovată și de hidrogenul care se degajă la catod.

Astfel pe scară industrială se realizează reducerea glucozei la sorbită, a nitroderivaților la amine sau alți produși intermediari:

$$R-NO_2 \rightarrow R-NO \rightarrow R-NHOH \rightarrow R-NH_2 \text{ etc.}$$

Prin modificarea *p*H-ului și a naturii catodului, adică a potențialului de descărcare al hidrogenului, se obține gradul de reducere dorit. Folosind catod de Pb (cu supratensiune mare) și mediu alcalin, se realizează reduceri (hidrogenări puternice):

piridină → piperidină sau $CCl_4 \rightarrow CHCl_3$

Oxidarea anodică se realizează datorită faptului că anodul este acceptor de electroni și în același timp poate fi considerat un electrod de oxigen. Reacția de oxidare poate fi mai blîndă sau mai energică, în funcție de natura anodului, de *p*H, densitatea de curent, temperatură etc. Cu cît concentrația ionilor OH^- din soluție este mai mică și supratensiunea O_2 pe anod mai mare, cu atît se realizează potențiale anodice mai pozitive și deci oxidări mai energice.

Prin oxidări anodice se prepară: persulfați, $KMnO_4$, $KClO_3$, H_2CrO_4, K_2CrO_4, MnO_2, H_2O_2 etc. Cele două spații electrodice se separă prin diafragmă, pentru a se putea izola și separa produșii.

10.6. Coroziunea și protecția anticorosivă

Fenomenul de degradare a suprafețelor metalice sub acțiunea unor agenți chimici ai mediului se numește coroziune.

Sistemul Me/agent corosiv este mai instabil, din punct de vedere termodinamic, decît produsele de coroziune. În natură metalele nu se găsesc pure, ci sub formă de compuși, care sînt produși ai coroziunii.

Scanned with OKEN Scanner

Coroziunea este foarte răspîndită în tehnică; instalaţii industriale, cazane cu abur, conducte metalice aeriene, subterane, poduri, piese la maşini, cam 10% din producţia mondială de metale se distruge anual prin coroziune. Dacă se iau în considerare şi pierderile indirecte care rezultă prin scoaterea din funcţiune a pieselor şi aparatelor parţial corodate, distrugerile se ridică la 20%.

10.6.1. Coroziunea chimică

Această distrugere se datoreşte acţiunii gazelor şi lichidelor rău conducătoare de electricitate, precum şi sărurilor organice dizolvate în lichide nedisociate. Este mai puţin importantă decît cea electrochimică.

Prin interacţiunea dintre metal şi agentul coroziv, rezultă pe suprafaţa metalului o peliculă de oxid sau de sare, cu o grosime de 10—30 Å. Atacul ulterior al metalului depinde în primul rînd de proprietăţile fizice ale peliculei, de aderenţa ei, de compactitatea sau porozitatea ei şi de volumul peliculei în comparaţie cu volumul metalului din care a rezultat.

Dacă se notează volumul peliculei cu V_p şi volumul metalului cu V_m, se întîlnesc trei cazuri:

1) Dacă raportul $V_p/V_m < 1$, respectiv pelicula se formează cu contracţie de volum, ea va fi poroasă;

2) Dacă raportul $V_p/V_m \geqslant 1$, pelicula se formează cu o mică creştere de volum, atunci ea este compactă, aderentă şi fără porozităţi;

3) Dacă raportul $V_p/V_m \gg 1$, se produc comprimări, apar tensiuni interne, care duc la fisuri.

Exemple pentru primul caz îl constituie oxizii metalelor alcaline şi alcalinoteroase, pentru al doilea caz oxizii de Al, Sn, Pb, Ni şi Cr, iar pentru ultimul caz oxizii de Fe şi W.

În ceea ce priveşte activitatea protectoare, ea se poate urmări cu ajutorul figurii 10-28. Dacă se reprezintă grafic viteza de coroziune, prin cantitatea de metal a, distrusă în timp, în primul caz se observă că aceasta creşte aproape liniar cu timpul, nefiind stînjenită de prezenţa peliculei. În al doilea caz se obţine o curbă care la început prezintă o creştere liniară în timp, iar la un moment dat devine constantă, deoarece pelicula protejează suprafaţa metalului. În al treilea caz, apar tensiuni interne care comprimă pelicula, desprinzînd-o de metal, efectul de protecţie al peliculei este foarte mic, curba evoluează în trepte.

Dacă metalele sînt aliate, pe suprafaţă poate rezulta produsul de coroziune al unui singur component, sau un strat cu compoziţie complexă. La aliajele de Fe cu Ni şi Cr, suprafaţa se acoperă fie cu NiO, fie cu Cr_2O_3. La aliajele refractare, pe bază de Fe, se obţine la suprafaţa lor, fie o soluţie solidă a oxizilor componenţilor, fie combinaţii chimice de tipul spinelilor: FeO, Me_2O_3 şi MeO, Fe_2O_3.

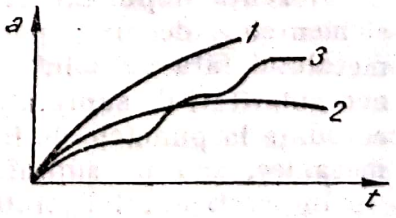


Fig. 10-28. Evoluţia coroziunii în timp.

10.6.2. Coroziunea electrochimică

Mult mai importantă este coroziunea electrochimică a metalelor, care se produce totdeauna cînd metalul este în contact cu umiditatea, sau un alt mediu bun conductor. Modul cel mai simplu de coroziune este dizolvarea unui metal în mediu apos cu degajare de hidrogen: $2\,Me + 2\,H^+ \rightarrow 2\,Me^+ + H_2$.

Condiţiile în care acest proces decurge spontan rezultă din potenţialele de echilibru ale electrozilor de hidrogen şi metalului respectiv, ţinînd cont şi de supratensiunea H_2 pe metalul în cauză. În principiu, ţinînd cont de valoarea potenţialelor normale de electrod, ar trebui ca Pb să se dizolve în HCl *n*, iar Zn în apă pură. Pentru a dovedi aceasta, se calculează din condiţia de echilibru a potenţialelor, concentraţia ionilor Me^{2+}:

pentru Zn^{2+} în apă: $0{,}06 \lg \cdot 10^{-7} = -0{,}76 + 0{,}03 \lg /Zn^{2+}/$

pentru Pb^{2+} în acid: $0 = -0{,}13 + 0{,}03 \lg /Pb^{2+}/$

de unde: $/Zn^{2+}/ = 10^{11}$ iar $/Pb^{2+}/ = 10^{4}$

Supratensiunea H_2 pe aceste metale deplasează potenţialul electrodului de H_2 spre valori mai negative, de aceea pentru ca dizolvarea să devină posibilă, concentraţia ionilor de H^+ trebuie crescută. Dacă în apă:

$\varepsilon = -0{,}41 - 0{,}7 = -1{,}1$ V $= -0{,}76 + 0{,}03 \lg /Zn^{2+}/$ de unde $/Zn^{2+}/ = 10^{-12}$

prin micşorarea *p*H-ului, în acid $10^{-1}n$, se obţine:

$$-0{,}059 - 0{,}7 = -0{,}76 = -0{,}76 + 0{,}03 \lg /Zn^{2+}/ \text{ şi } /Zn^{2+}/ = 10^{\circ} = 1$$

deci dizolvarea zincului merge pînă la obţinerea unei soluţii normale.

În realitate, oxidarea metalului şi reducerea ionilor de H^+ se uşurează prin formarea unor pile galvanice, la care anodul este format din metalul care se dizolvă, iar catodul dintr-un metal mai nobil pe care hidrogenul are o supratensiune mică.

Formarea acestor elemente galvanice are loc chiar dacă este vorba de cantităţi foarte mici de metale (micropile). Astfel dacă se adaugă unei soluţii în care se află o bară de Zn, cîteva picături de $CuSO_4$, atunci se va depune prin cementare Cu metalic în unele puncte de pe suprafaţa Zn. Se formează astfel micropile, în care Cu joacă rol de catod (pe care se descarcă H_2), Zn trecînd în soluţie.

Astfel de microelemente galvanice apar în toate cazurile în care metalele active sînt impurificate cu metale nobile. Cum în tehnică puritatea metalelor rareori depăşeşte 99,5%, vor exista întotdeauna condiţii pentru formarea unor microelemente la contactul pieselor metalice cu mediul apos.

Prezenţa impurităţilor nu este absolut necesară pentru formarea microelementelor, deoarece pot apărea căderi de potenţial diferite, pe suprafaţa metalului faţă de soluţie şi datorită unor structuri neomogene sau a unor neregularităţi de suprafaţă. Astfel se explică de ce metalele sînt mai puternic corodate la punctele de îndoire, la locurile în care sînt expuse unor solicitări mecanice, sau pe suprafeţe cu asperităţi.

În practică, rolul soluţiei de electrolit îl joacă de obicei apa din precipitaţii şi umiditatea atmosferică. Aceste ape nu sînt pure, ci conţin CO_2, oxizi de azot, H_2S, care creează un mediu acid.

Scanned with OKEN Scanner

Procesul de coroziune se modifică, cînd la catodul pe care se degajă H_2 apare şi O_2, fie cel dizolvat în apă, fie cel provenit de la substanţe oxidante şi care joacă rol de depolarizant. Astfel:

— în mediu acid: $4\,H^+ + O_2 + 4\,e^- = 2\,H_2O$ $\quad E_0 = +1{,}23$ V

— în mediu alcalin: $O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- = 4\,OH^-$ $\quad E_0 = +0{,}4$ V

şi catozii microelementelor funcţionează ca electrozi de O_2, ceea ce măreşte foarte mult viteza de coroziune în porţiunile anodice. Coroziunea prin depolarizare cu O_2 se întîlneşte des la conductele de apă.

Cînd anodul, prin oxidare, se acoperă cu un strat aderent de oxid care protejează în continuare metalul, procesul de coroziune se frînează, iar fenomenul se numeşte pasivare anodică.

10.6.2.1. *Coroziunea subterană*

Coroziunea construcţiilor îngropate parţial sau total în pămînt, prezintă anumite particularităţi, în special se constată că se corodează porţiunea neaerată. Acestui gen de coroziune îi sînt expuse conductele subterane, stîlpii de susţinere etc.

A) Coroziunea acestor piese subterane se poate datora curenţilor vagabonzi, care apar prin pierderile de curent electric, la diferite instalaţii de curent continuu: tramvaie, metrouri, linii CFR electrificate, instalaţii de electroliză industrială etc. Aceşti curenţi, întîlnind conducte metalice, se scurg prin ele; drumul parcurs de curenţii vagabonzi prin conducte se împarte în 3 zone:

— zona catodică, în care intră curentul, care nu se corodează;
— zona intermediară, pe care conducta funcţionează ca un conductor metalic obişnuit şi care la fel, nu este corodată;
— zona anodică, unde curentul părăseşte conducta, constituie zona de coroziune propriu-zisă.

Coroziunea prin curenţi vagabonzi nu este un fenomen de autocoroziune datorită micropilelor, ci un adevărat proces de electroliză în porţiunea finală a conductei, care funcţionează ca anod.

Intensitatea curenţilor vagabonzi poate fi mare, pînă la 300 A iar raza lor de acţiune poate ajunge la cîţiva zeci de km.

B) O altă cauză a coroziunii subterane o constituie aerarea neuniformă a pieselor metalice, realizîndu-se astfel micropile în care porţiunile aerate prezintă o depolarizare intensă cu O_2, funcţionînd ca şi catod, iar porţiunile neaerate funcţionînd ca anod, suferă o intensă coroziune.

Solurile favorabile acestui gen de coroziune sînt cele cu umiditate medie; în solurile uscate, nisipoase, practic nu se produce coroziune din cauză că nu sînt bune conducătoare de electricitate; în solurile foarte umede, coroziunea nu atinge valori prea mari datorită îngreunării difuziunii O_2 în porţiunile catodice.

C) Coroziunea subterană se poate datora şi unor microorganisme. Acest gen de coroziune se întîlneşte la conductele îngropate în soluri argiloase şi îmbibate cu apă, care împiedică practic total accesul O_2 atmosferic. Coroziunea în acest caz se datoreşte activităţii unei bacterii anaerobe „vibria desulfuricans" abundentă în sol, care reducînd sulfaţii, pune O_2 în libertate şi acesta

Scanned with OKEN Scanner

depolarizează porţiunile catodice. Paralel cu aceasta, prin reacţia dintre ionii Fe^{2+} proveniţi din dizolvare anodică şi H_2S rezultat din reducerea sulfatului, se precipită FeS, realizîndu-se astfel şi depolarizarea anodului, ceea ce măreşte şi mai mult viteza de coroziune.

10.6.3. Protecţia contra coroziunii

10.6.3.1. *Protecţia prin schimbarea compoziţiei şi structurii metalului*

Schimbarea structurii se poate obţine prin introducerea unui alt metal, cînd apar trei posibilităţi:

— Se adaugă un metal mai nobil, cu care metalul protejat formează o soluţie solidă, potenţialul anodic devenind mai pozitiv. Cum însă sînt necesare cantităţi mari de metal nobil, metoda este nepractică şi costisitoare;

— Se adaugă mai multe metale care să dea un aliaj policomponent, în care potenţialele tuturor componenţilor să fie apropiate, ceea ce reduce *f e m* a micropilelor, şi implicit şi coroziunea;

— Se adaugă un metal care se corodează, iar produsul de coroziune formează o peliculă aderentă la suprafaţa metalului (de exemplu adaosul de Si la fontă sau oţel conduce la formarea silicaţilor, sau adaosul de Al, care duce la formarea unui strat protector de oxid).

Dintre aceste posibilităţi ultima este cea mai eficientă.

10.6.3.2. *Protecţia prin acoperirea suprafeţei cu straturi izolante*

— Protecţia cu straturi metalice se aplică la obiectele de dimensiuni mici. Depunerea stratului metalic se realizează prin cufundarea obiectului în metal topit, prin pulverizarea metalului topit cu ajutorul unui gaz inert, comprimat, prin placare, prin difuziune (cementare) şi prin electroliză. Stratul de metal depus trebuie să fie foarte aderent, compact, cu rezistenţă mecanică şi termică ridicată. Dacă metalul protector este mai puţin nobil decît cel protejat, acesta funcţionează ca un catod, iar cel protector se corodează, fiind anod (de exemplu tabla de Fe zincată). Dacă metalul protector este mai nobil, el asigură protecţia atîta timp cît stratul este compact, la apariţia fisurilor, metalul protejat devine anod şi se distruge (de exemplu tabla de Fe cositorită).

— În cazul Fe şi Al se foloseşte protecţia cu pelicule de oxizi şi compuşi anorganici: metoda se numeşte brunare şi fosfatare (la Fe) şi oxidare sau eloxare (la Al). Brunarea la Fe se realizează cu aburi şi gaze reducătoare la 900°C, cînd rezultă Fe_3O_4 la exterior şi FeO la interior, sau prin fierbere în soluţii alcaline oxidante, cînd rezultă Fe_2O_3. Fosfatarea constă în formarea la suprafaţa metalului, a unui strat aderent de fosfat de fier şi mangan (insolubil). Ambele metode se aplică pieselor care stau în aer liber. Oxidarea Al constă în formarea unui strat de Al_2O_3 foarte aderent care protejează piesa de coroziune. Aceasta se realizează fie pe cale chimică prin tratarea Al într-o baie alcalină, urmată de oxidarea cu acid cromic, fie pe cale electrochimică prin oxidare anodică într-o baie de acid oxalic. Tot aici se aminteşte şi emailarea metalelor, adică acoperirea lor cu straturi de sticlă (silicaţi).

Scanned with OKEN Scanner

— Acoperirea suprafeţei metalice se mai poate face cu lacuri, vopsele, asfalt, bitum, materiale plastice etc. Aproximativ 60% din obiectele metalice sînt apărate contra coroziunii prin acoperire cu straturi organice. Pelicula organică trebuie să fie un bun dielectric, pentru a împiedica formarea microelementelor; trebuie să fie aderentă la suprafaţa metalului şi să prezinte o rezistenţă mecanică satisfăcătoare. Cel mai mult se utilizează vopselele formate dintr-un ulei sicativ, lă care se adaugă un pigment colorat (oxid sau sulfuri de Pb, Fe, Zn etc). Acest mod de protecţie se aplică în special obiectelor metalice cu suprafeţe mici. Pentru instalaţii mari şi subterane se utilizează asfaltul şi bitumul.

10.6.3.3. *Protecţia prin tratarea mediului coroziv*

Prin îndepărtarea CO_2 şi O_2 din apă, activitatea corozivă a mediului faţă de diferite metale, se reduce foarte mult. De asemenea prin adaosul unor substanţe în cantităţi mici, mediul coroziv îşi reduce mult activitatea. Aceste substanţe se numesc inhibitori de coroziune. Ele pot influenţa procesul anodic, catodic sau ambele procese.

În ceea ce priveşte mecanismul inhibitorilor de coroziune, se consideră că se formează pelicule protectoare prin adsorbţia la suprafaţa metalelor. Ca inhibitori anodici se folosesc mai ales cromaţi, azotiţi, silicaţi şi substanţe alcaline. Ele provoacă o înnobilare a porţiunilor anodice; există însă pericolul ca la o adăugare insuficientă să fie mărită viteza de coroziune.

Ca inhibitori catodici se folosesc combinaţii ale arsenului şi stibiului care ridică mult supratensiunea hidrogenului, sau o serie de substanţe care formează pelicule aderente pe porţiunile catodice, cum ar fi $Ca(HCO_3)_2$ şi unele combinaţii de nichel.

Se cunosc şi inhibitori organici care se pretează mai ales pentru mediile corosive acide. Printre aceştia, pot fi citaţi: alchil şi aril fosfiţii, amine aromatice, clei, gelatină etc.

Protecţia contra coroziunii, cu ajutorul inhibitorilor de coroziune, se foloseşte mai ales la decaparea metalelor, în instalaţii frigorifice, în alimentarea cu apă a motoarelor şi ca adaosuri la uleiuri şi unsori anticorozive.

10.6.3.4. *Protecţia electrochimică*

Acest tip de protecţie cuprinde mai multe etape:

— Măsuri constructive: — la executarea construcţiilor metalice se întrerup prin materiale izolante toate contactele directe între metalele cu potenţiale diferite. În cazul conductelor se recomandă racordarea lor prin flanşe izolante.

— Combaterea curenţilor vagabonzi — se realizează prin micşorarea pierderilor de curent din conductorii primari (şine de tramvai sau cale ferată, instalaţii de electroliză etc.), îmbunătăţind izolaţia acestora faţă de sol.

— Cea mai eficace protecţie este însă cea realizată prin polarizare catodică. Aceasta constă în legarea obiectului metalic care trebuie protejat, la polul negativ al unei surse de curent continuu, în timp ce polul pozitiv se leagă la un anod indiferent (grafit), legătura dintre cei doi poli o realizează

Scanned with OKEN Scanner

mediul coroziv. Porţiunile catodice ale metalului în cauză se polarizează, pînă ce potenţialul lor devine egal cu cel al porţiunilor anodice şi coroziunea încetează. Polarizarea catodică protejează şi împotriva curenţilor vagabonzi.

— Protecţia catodică se poate realiza şi fără sursă de curent exterioară, folosind ca anozi metale active (metoda anozilor pierduţi). Se leagă metalul de protejat printr-un conductor de rezistenţă mică, cu un metal reactiv (Mg sau Zn). Astfel se realizează o pilă galvanică în care metalul activ funcţionează ca anod şi se corodează, în timp ce piesa de protejat este polarizată catodic şi deci protejată. Această metodă se aplică atunci cînd mediul coroziv are o conductibilitate ridicată (distanţa între piesă şi anod să nu depăşească 2 m). Acest tip de protecţie este eficace numai împotriva autocoroziunii prin microelemente, nu şi faţă de curenţii vagabonzi.

Partea a IV-a

FENOMENE SUPERFICIALE ŞI CINETICA CHIMICĂ

11.

FENOMENE INTERFAZICE

11.1. Noţiuni introductive

În capitolele 5, 6 şi 7 s-au studiat sisteme compuse din una sau mai multe faze, considerînd diferitele funcţii termodinamice (U, H, S, G, F, ...) drept mărimi extensive, ele putîndu-se calcula prin însumare. Astfel, entalpia liberă a unui sistem compus din f faze, va fi:

$$G=G_1+G_2+ \ldots +G_f=\sum G_i \qquad (11-1)$$

În relaţia (11—1) nu s-a ţinut cont de aportul suplimentar pe care-l aduc suprafeţele de separare interfazice. În realitate, moleculele de la suprafaţa de separaţie a fazelor au o situaţie deosebită de cele din interior, funcţiile termodinamice avînd şi ele valori diferite la interfeţe. Astfel relaţia (11—1) devine pentru un sistem format din două faze:

$$G=G_1+G_2+G_{12} \qquad (11-2)$$

unde G_{12} este entalpia liberă la suprafaţa de separaţie a fazelor.

În mod normal pentru sistemele studiate în termodinamică, numărul de molecule din straturile interfazice fiind neglijabil în comparaţie cu cel al moleculelor din interiorul fazelor, contribuţia funcţiilor termodinamice interfazice se poate neglija. În cazul sistemelor disperse însă, la care suprafeţele de separare interfazice sînt întinse, contribuţia funcţiilor termodinamice interfazice devine apreciabilă.

Un criteriu important de caracterizare a stării de dispersie a materiei îl reprezintă gradul de dispersie, definit ca valoarea reciprocă a mărimii (diametrului) particulelor dispersate într-un anumit mediu. Se consideră sisteme disperse, acelea la care diametrul particulelor depăşeşte 10^{-9} m.

Considerînd un cub cu latura de 1 cm, volumul lui va fi de 1 cm^3 iar suprafaţa totală de 6 cm^2. Divizînd acest cub, astfel încît latura să se micşoreze de 10,

100, 1000, ... ori, suprafaţa totală va creşte de tot atîtea ori, după cum se vede în tabelul 11—1, unde s-a indicat şi tipul de sistem (de la macroeterogen la omogen-soluţie).

TABELUL 11–1

Clasificarea sistemelor disperse

Volum total	Latura	Suprafaţa	Sistem
1 cm^3	1 cm	6 cm^2	macroeterogene
1 cm^3	10^{-1} cm	60 cm^2	macroeterogene
1 cm^3	10^{-2} cm	600 cm^2	macroeterogene
1 cm^3	10^{-3} cm	6000 cm^2	microeterogene
1 cm^3	10^{-4} cm	60000 cm^2=6 m^2	microeterogene
1 cm^3	10^{-5} cm	600000 cm^2=60 m^2	ultramicroeterogene
1 cm^3	10^{-6} cm	6000000 cm^2=600 m^2	ultramicroeterogene
1 cm^3	10^{-7} cm	60000000 cm^2=6000 m^2	omogene
1 cm^3	10^{-8} cm	600000000 cm^2=60000 m^2	omogene

11.2. Tensiunea superficială a lichidelor

Dacă se examinează limita de separaţie dintre un lichid şi vaporii săi, se observă că asupra moleculelor din interior acţionează forţe de atracţie din toate părţile, rezultanta lor fiind nulă, pe cînd cele de la suprafaţă sînt atrase spre interiorul lichidului şi lateral (figura 11-1). Rezultanta forţelor exercitate asupra unei molecule de la suprafaţa lichidului este dirijată spre interior, fiind o măsură a forţelor de coeziune. Dacă această forţă se raportează la unitatea de suprafaţă, se obţine presiunea internă π (din ec. lui van der Waals). Forţele dirijate spre interiorul lichidelor tind să reducă la minim suprafaţa liberă, stratul superficial jucînd rolul unei membrane elastice. Lucrul mecanic cheltuit la crearea unităţii de suprafaţă se numeşte tensiune superficială σ:

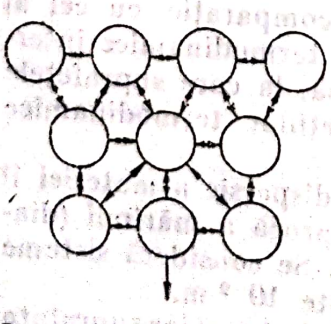


Fig. 11-1. Explicarea apariţiei tensiunii superficiale.

$$\sigma = \frac{W}{s} = \frac{f}{l} \qquad (11-3)$$

această mărime depinzînd de natura lichidului respectiv. Entalpia liberă interfazică G_{12} se află înmulţind suprafaţa totală cu tensiunea superficială:

$$G_{12} = s_{12}\,\sigma \qquad (11-4)$$

Cu creşterea temperaturii, tensiunea superficială σ scade, anulîndu-se la punctul critic (deasupra căruia există doar starea gazoasă).

Scanned with OKEN Scanner

11.3. Umectarea

Unele lichide udă anumite suprafeţe, iar altele nu. De exemplu o picătură de apă se întinde pe sticlă dar nu şi pe parafină. Mercurul udă metalele, dar nu sticla etc. În figura 11-2 este redată o picătură care udă o suprafaţă (*a* şi *b*), alături de una care nu udă (*c*). Suprafeţele udate de un lichid se numesc liofile faţă de acel lichid, iar cele neudate, liofobe. Aceste două noţiuni sînt relative, depinzînd atît de natura suprafeţei, cît şi de cea a lichidului.

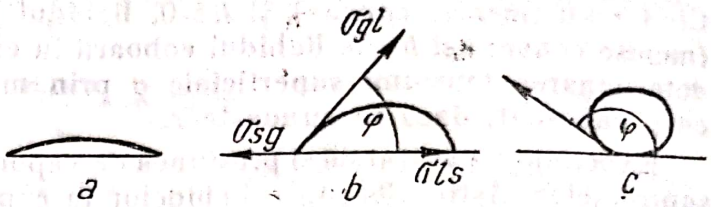


Fig. 11-2. a şi b) Liofilie; c) Liofobie.

O picătură de lichid se întinde pe o anumită suprafaţă pînă la o limită, numită perimetru de umectare. Pe acest perimetru acţionează trei tensiuni superficiale: $\sigma_{g,l}$ (dintre gaz şi lichid), $\sigma_{g,s}$ (dintre gaz şi solid) şi $\sigma_{l,s}$ (dintre lichid şi solid). Unghiul φ format de $\sigma_{g,l}$ cu $\sigma_{l,s}$ se numeşte unghi de racord. La echilibru suma vectorială a celor trei forţe (tensiuni), trebuie să fie zero:

$$\sigma_{g,l}\cos\varphi+\sigma_{s,l}=\sigma_{s,g} \quad \text{respectiv:} \quad \cos\varphi=\frac{\sigma_{s,g}-\sigma_{l,s}}{\sigma_{g,l}}=\frac{\sigma_a}{\sigma_{g,l}} \qquad (11-5)$$

σ_a este tensiunea de adeziune, care măsoară lucrul mecanic de umectare al unităţii de suprafaţă. Ea se poate calcula cu ajutorul relaţiei 11—5 din tensiunea superficială a lichidului $\sigma_{g,l}$ (sau pur şi simplu σ) şi unghiul de racord φ.

Udarea sau umectarea este rezultatul forţelor de adeziune dintre moleculele lichidului şi cele ale solidului. Dacă forţele de adeziune depăşesc pe cele de coeziune (dintre moleculele lichidului), udarea se produce ($\varphi<90°$, $\sigma_a>0$). Dacă predomină forţele de coeziune, udarea nu are loc ($\varphi>90°$, $\sigma_a<0$).

Umectarea îşi găseşte aplicaţie în procesul de flotaţie (la îmbogăţirea minereurilor), în spălarea şi impermeabilizarea ţesăturilor textile etc.

11.4. Fenomene capilare

Fenomenele capilare au loc la contactul dintre faza solidă şi cea lichidă în tuburi capilare sau în sisteme cu peri fini, ca o consecinţă a umectării.

Lichidele formează în tuburi capilare suprafeţe curbe, numite meniscuri. Meniscul poate fi concav cînd lichidul udă peretele şi convex cînd nu-l udă (figura 11-3). Ascensiunea capilară a lichidelor se datoreşte tensiunii de adeziune. La echilibru, greutatea coloanei de lichid este compensată de forţa ascensională, dată de produsul dintre tensiunea de adeziune şi perimetrul tubului. Exprimînd masa coloanei de lichid prin produsul dintre densitatea ρ şi volumul lichidului ridicat pînă la înălţimea h, rezultă (într-un tub de rază r):

$$2\pi r\sigma\cos\varphi=\rho\pi r^2 hg \quad \text{sau} \quad \sigma=\frac{hrg\rho}{2\cos\varphi} \qquad (11-6)$$

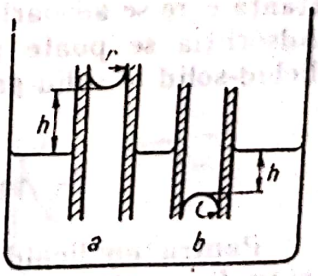


Fig. 11-3. Ascensiune capilară: a) menisc concav ($r>0$); b) menisc convex ($r<0$).

În cazul udării totale ($\varphi=0$ și $\cos\varphi=1$), ecuația 11—6, numită și ecuația lui Jurin, devine: $2\sigma=\rho\, hrg$ (11—7)

Cînd $r>0$ (menisc concav) și $h>0$, lichidul urcă în capilară, iar cînd $r<0$ (menisc convex) și $h<0$, lichidul coboară în capilară. Relația (11—7) permite determinarea tensiunii superficiale σ prin măsurarea înălțimii h, la lichide cu ρ cunoscut, dacă se cunoaște r.

Experiența a arătat că și presiunea de vapori a lichidelor depinde de curbura suprafețelor. Astfel deasupra lichidelor în capilarele udate ea este mai mică decît deasupra unei suprafețe plane, în timp ce deasupra lichidelor din capilarele neudate este mai mare.

Relația dintre tensiunea de vapori P și raza de curbură r a fost stabilită de Thomson, combinînd ecuația (11—7) cu legea barometrică a lui Laplace, care dă variația presiunii cu înălțimea h (unde M, g, R, T au semnificațiile cunoscute): $P = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}}$ (11—8)

Dacă înlocuim din (11—7) pe h în (11—8), după logaritmare se obține:

$$\ln\frac{P}{P_0}=-\frac{Mgh}{RT}=-\frac{2\sigma M}{r\rho RT} \qquad (11—9)$$

Relația (11—9) arată că presiunea de vapori P va fi mai mare sau mai mică decît P_0 (presiunea de vapori a lichidului pe o suprafață plană), în funcție de sensul și mărimea razei de curbură r. În capilarele udate, lichidele au presiune de vapori $P<P_0$ deoarece $r>0$, în timp ce în cele neudate, presiunea de vapori $P>P_0$ deoarece $r<0$. Din această cauză lichidele se evaporă din capilarele neudate, condensîndu-se în cele udate; fenomenul se numește condensare capilară. Tot pe baza relației (11—9) se poate explica variația tensiunii de vapori la lichide în funcție de raza picăturilor (picăturile mai mici au tensiune de vapori mai mare și invers, deoarece în aer picăturile au menisc convex).

11.5. Adsorbția

Unele substanțe au proprietatea de a se concentra pe suprafețele de separare dintre faze. Spre deosebire de fenomenul de absorbție, care are loc în interiorul fazei, această concentrare la interfază se numește adsorbție. Substanța care se adsoarbe se numește adsorbat, iar cea care adsoarbe, adsorbant. Adsorbția se poate produce la limita de separare lichid-gaz, lichid-lichid, lichid-solid și solid-gaz.

11.5.1. Adsorbția pe suprafețe lichide

Pentru un lichid pur, entalpia superficială este dată de relația (11—4) și va fi cu atît mai mică, cu cît suprafața de separare este mai mică, deoarece la temperatură constantă și σ este constantă. În cazul unui sistem cu mai mulți componenți, scăderea entalpiei libere se poate realiza și prin scăderea lui σ la interfață, prin fenomenul de adsorbție.

Scanned with OKEN Scanner

Se numeşte coeficient de adsorbţie, excesul de substanţă (exprimat în moli sau grame) care revine unităţii de suprafaţă în raport cu interiorul soluţiei. Notînd cu n_{12} numărul de moli de la interfaţă şi cu n_1 cel din interiorul fazei, coeficientul de adsorbţie va fi:

$$a = \frac{n_{12} - n_1}{s_{12}} \text{ moli/m}^2 \qquad (11-10)$$

Cînd $n_{12} > n_1$ şi $a > 0$, substanţa dizolvată se concentrează la suprafaţa de separare şi se numeşte tensioactivă. Deoarece în general $n_{12} \gg n_1$ se poate neglija n_1 faţă de n_{12}, obţinîndu-se: $a = \frac{n_{12}}{s_{12}}$ (11—11)

Fenomenul de adsorbţie are loc spontan, ducînd la o scădere a entalpiei libere a sistemului. La echilibru între stratul superficial şi interiorul fazei lichide, trebuie să fie îndeplinită condiţia:

$$dG_{12} = dG_1 \qquad (11-12)$$

iar $G_{12} = s_{12}\sigma + n_{12}\mu$ şi $G_1 = n_1\mu$ (11—13)

în care μ este potenţialul chimic al solvatului. Diferenţiind relaţiile (11—13) şi înlocuind în (11—12) se obţine:

$$s_{12}d\sigma + \sigma ds_{12} + n_{12}d\mu + \mu dn_{12} = n_1 d\mu + \mu dn_1 \qquad (11-14)$$

Menţinînd mărimile extensive constante: $ds_{12} = dn_{12} = dn_1 = 0$, se obţine:

$$s_{12}d\sigma + n_{12}d\mu = n_1 d\mu \quad \text{sau} \quad \frac{n_{12} - n_1}{s_{12}} = -\frac{d\sigma}{d\mu} = a \qquad (11-15)$$

Sau înlocuind: $d\mu = RT d \ln C$ (11—16) se obţine ecuaţia izotermei de adsorbţie Gibbs: $a = -\frac{C}{RT}\frac{d\sigma}{dC}$ (11—17)

Se observă că pentru o adsorbţie pozitivă ($a > 0$), trebuie ca $d\sigma/dC < 0$ adică să scadă tensiunea superficială cu creşterea concentraţiei substanţei tensioactive. În figura 11-4 este redat mersul adsorbţiei $a = f(C)$ şi al tensiunii superficiale cu concentraţia substanţelor tensioactive. După cum se vede la început adsorbţia creşte linear cu concentraţia, atingînd la un moment dat o valoare limită (a_∞).

În 1909 Şişkovski a propus o ecuaţie empirică, care leagă tensiunea superficială a unei soluţii σ, de cea a solventului pur σ_0 prin funcţia logaritmică de concentraţia C a soluţiei:

$$\sigma_0 - \sigma = A \ln (1 + BC) \qquad (11-18)$$

A şi B fiind constante. Dacă se derivează ecuaţia (11—18) în raport cu C, se obţine:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{AB}{1 + BC} \qquad (11-19)$$

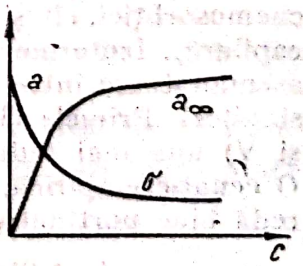


Fig. 11-4. Izoterma de adsorbţie.

Înlocuind raportul $d\sigma/dC$, în ecuația (11—17), rezultă:

$$a = \frac{C}{RT}\,\frac{BA}{(1+BC)} = \frac{A}{RT}\,\frac{C}{b+C} \quad \text{unde } b = \frac{1}{B} \qquad (11-20)$$

Ecuația (11—20) reprezintă o izotermă de tip Langmuir, care descrie mersul curbei $a = f(C)$ din figura 11-4. La concentrații mici, produsul $BC \ll 1$, se neglijează, conducînd la: $a = KC$, iar la concentrații mari $BC \gg 1$, se obține: $a = \text{const.} = a_\infty$.

11.5.2. Adsorbția gazelor pe suprafețe solide

Pe suprafețe solide se produce mereu o adsorbție pozitivă a moleculelor din faza gazoasă. După natura forțelor care determină adsorbția, distingem adsorbția fizică, datorată forțelor de tip van der Waals și adsorbția chimică sau chemosorbția, datorată formării legăturilor covalente.

Chemosorbția implică o rearanjare a electronilor de valență, ceea ce necesită un consum de energie—energie de activare—. Cu cît această energie este mai mare și procesul de adsorbție se produce mai lent. Cu creșterea temperaturii însă, fracțiunea de molecule adsorbite crește rapid, stabilindu-se echilibrul de chemosorbție.

Adsorbția fizică nu necesită o energie de activare și de aceea echilibrul se stabilește ușor chiar la temperaturi joase, procesul fiind cauzat de cele mai multe ori de fenomenul condensării capilare.

Deoarece în cazul adsorbanților solizi, mărimea suprafeței este greu de evaluat, se raportează cantitatea adsorbită la unitatea de masă a adsorbantului, notînd coeficientul de adsorbție cu a. Între a și a' există următoarea legătură:

$$a' = aS_{sp} \qquad (11-21)$$

unde prin S_{sp} s-a notat suprafața liberă specifică a unui gram de adsorbant.

Pentru determinarea experimentală a izotermelor de adsorbție se folosesc fie metode gravimetrice (cînd se determină prin cîntărire $a' = f(P)$, cantitățile de gaz adsorbite), fie metode volumetrice (cînd se măsoară volumele de gaz).

Formele izotermelor de adsorbție, determinate experimental pentru diferite perechi de adsorbat-adsorbant, sînt destul de diferite, cu toate acestea, toate izotermele experimentale pot fi împărțite după Brunnauer, Emmett și Teller, în cinci tipuri principale, după cum se vede în figura 11-5. Tipul I este asemănător cu cel întîlnit la lichide și este specific chemosorbției, cît și pentru unele cazuri de adsorbție fizică (fără condensare capilară). Izotermele de tip II și IV pe de o parte și III și V pe de alta sînt asemănătoare între ele, cu excepția porțiunilor finale (la valori mari ale presiunilor). Primele (II și IV) indică o adsorbție pronunțată, iar ultimele (III și V) una mai redusă, toate prezentînd fenomenul de condensare capilară. O ecuație empirică, cunoscută sub numele de *izoterma lui* Freundlich, redă bine porțiunea mijlocie a curbei experimentale:

$$a' = \beta P^{1/n} \quad \text{sau} \quad \lg a' = \lg \beta + (1/n) \lg P \qquad (11-22)$$

unde β și n sînt constante, ce se pot determina experimental.

Scanned with OKEN Scanner

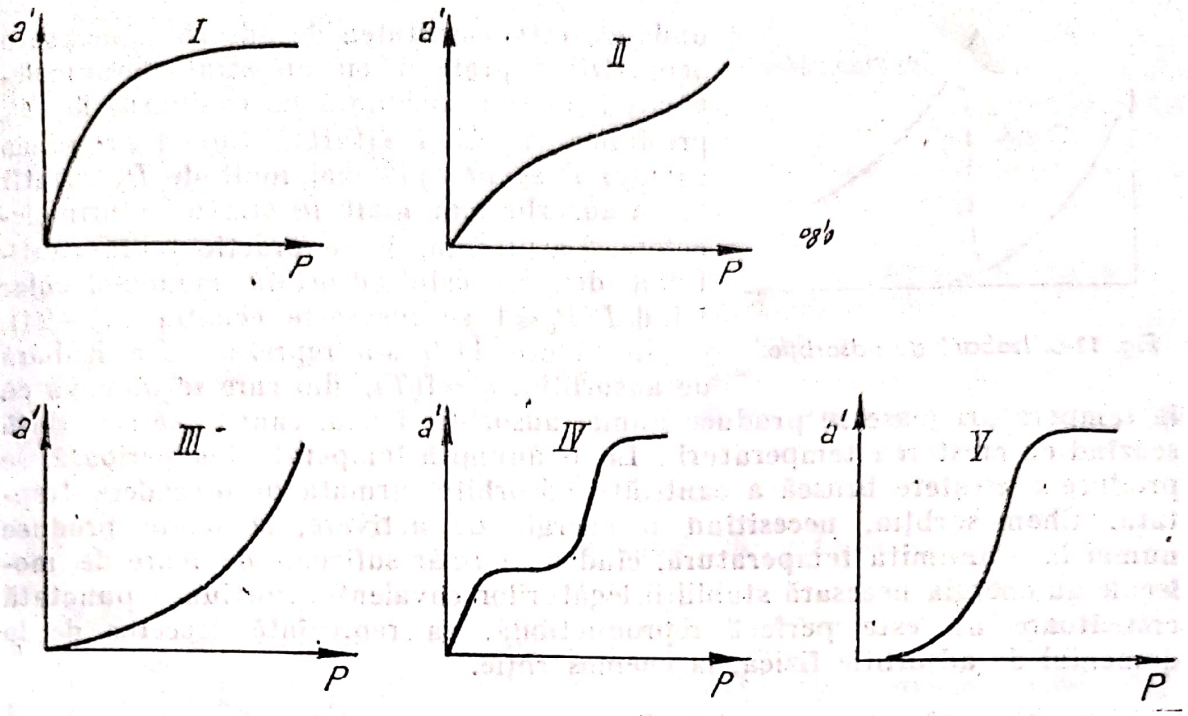


Fig. 11-5. Tipuri de izoterme de adsorbţie.

În 1918 Langmuir a dedus, pornind de la teoria cinetică a gazelor, izoterma teoretică pentru adsorbţia gazelor la solide. El presupune formarea unui strat monomolecular de adsorbţie, considerînd că pe suprafaţa adsorbantului există centre sau puncte active, repartizate uniform şi că nu se produc interacţiuni între moleculele adsorbite.

Deoarece echilibrul de adsorbţie este dinamic, numărul de molecule adsorbite în unitatea de timp, este egal cu cel al moleculelor desorbite, adică viteza de adsorbţie, V_a este egală cu cea de desorbţie V_d. Viteza de adsorbţie este proporţională cu presiunea gazului, şi cu numărul centrelor încă neocupate (X_0-X), iar cea de desorbţie, cu numărul centrelor ocupate adică X (prin X_0 s-a notat numărul total de centre active). Deci:

$$K_aP(X_0-X)=K_dX \quad \text{sau} \quad \frac{X}{X_0}=\frac{K_aP}{K_d+K_aP}=\frac{bP}{1+bP} \quad (\text{unde s-a notat } b=\frac{K_a}{K_d}) \quad (11-23)$$

Fracţiunea de centre ocupate (X/X_0) este egală cu raportul a'/a'_∞ unde a'_∞ este numărul de moli adsorbiţi în cazul ocupării tuturor centrelor.

Rezultă: $a'/a'_\infty=\frac{bP}{1+bP}$ *forma uzuală a izotermei* Langmuir (11—24)

O altă izotermă importantă este izoterma BET dedusă de Brunnauer, Emmett şi Teller, pentru adsorbţia în straturi pluri-moleculare:

$$\frac{a_i}{a'_\infty}=\frac{bP}{(1-\frac{P}{P_0})\,(1-\frac{P}{P_0}+bP)} \quad (11-25)$$

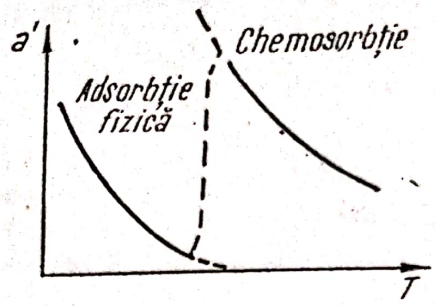


Fig. 11-6. Izobară de adsorbție.

unde a'_∞ este cantitatea de adsorbat necesară acoperirii suprafeței cu un strat monomolecular, b este o constantă de echilibru, iar P_0 presiunea vaporilor saturați. Cu cît presiunea gazului P se apropie mai mult de P_0 cu atît se va adsorbi mai mult în straturi plurimoleculare. La presiuni joase practic toată cantitatea de gaz este adsorbită monomolecular (cînd $P/P_0 \ll 1$ se regăsește ecuația (11—24).

În figura 11-6 s-a reprezentat o izobară de adsorbție: $a' = f(T)$, din care se observă că la temperaturi joase se produce numai adsorbție fizică, cantitatea adsorbită scăzînd cu creșterea temperaturii. La o anumită temperatură superioară, se produce o creștere bruscă a cantității adsorbite, urmată de o scădere treptată. Chemosorbția, necesitînd o energie de activare, se poate produce numai la o anumită temperatură, cînd un număr suficient de mare de molecule au energia necesară stabilirii legăturilor covalente. Porțiunea punctată crescătoare nu este perfect reproductibilă, ea reprezintă trecerea de la domeniul de adsorbție fizică, la chemosorbție.

11.5.3. Adsorbția din soluții pe suprafețe solide

11.5.3.1. *Adsorbția neelectroliților*

Adsorbția moleculelor neutre din soluții diluate pe suprafețe solide se produce asemănător cu adsorbția din faza gazoasă, cu deosebirea că trebuie ținut cont de influența solventului.

Experimental pentru trasarea izotermelor de adsorbție se procedează astfel: se folosesc V ml dintr-o soluție de concentrație C, se adaugă m grame de adsorbant, se agită și după stabilirea echilibrului se ia o cantitate de soluție clară și se determină concentrația de echilibru C_1. Coeficientul de adsorbție se calculează după relația:

$$a' = \frac{n_a}{m} = \frac{V(C - C_1)}{1000\ m} \qquad (11-26)$$

Se reprezintă apoi grafic valorile lui a' pentru diferite concentrații C. Curbele experimentale sînt redate satisfăcător de izoterma empirică a lui Freundlich (11—22) și mai bine de cea a lui Langmuir (11—24), în care se înlocuiește presiunea gazului, P, cu concentrația soluției C.

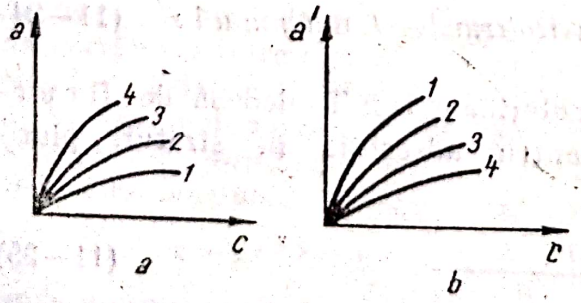


Fig. 11-7. Regula lui Traube—Duclaux.

Dacă se trasează izotermele de adsorbție din soluții apoase, pentru seria acizilor alifatici de la acidul formic (1) pînă la cel butiric (4) pe cărbune activ, se obțin curbele din figura 11-7, *a*. Se observă că ad-

sorbția crește cu creșterea catenei, deoarece moleculele adsorbite se orientează cu catena nepolară spre cărbune și cu gruparea acidă spre apă. Dacă adsorbția se face pe un adsorbant polar (silicagel) și dintr-un solvent nepolar (toluen), se obțin izotermele din figura 11-7, *b*, deoarece acizii se orientează cu catena spre solventul nepolar și gruparea acidă spre adsorbant. Regula lui Traube Duclaux stabilește că activitatea suprafețelor nepolare crește cu lungimea catenelor moleculelor dizolvante.

Adsorbția din soluție a neelectroliților se aplică pe scară largă la eliminarea unor componente nedorite din soluție. Astfel se clarifică soluții colorate, cum sînt melasa la fabricarea zahărului, uleiul comestibil, uleiurile minerale etc.

Se cunoaște și o adsorbție chimică din soluție, cînd se formează combinații chimice superficiale, ca rezultat al adsorbției. Acest fenomen își găsește aplicație la colorarea fibrelor textile.

11.5.3.2. *Adsorbția ionilor din soluții*

Suprafețele solide pot adsorbi din soluții și ioni, în felul acesta modificîndu-se starea de încărcare electrică a interfeței.

Precipitatele anorganice fixează pe suprafață ioni comuni, astfel AgCl fixează fie ioni de Cl^-, fie de Ag^+ (depinde care din ei se găsesc în exces în soluție). Acești ioni suplimentari conferă precipitatului o sarcină electrică, care cauzează adsorbția altor ioni de semn contrar.

Pe adsorbanții ionici se manifestă fenomenul de schimb ionic, care constă în schimbarea ionilor fixați la suprafață prin forțe electrostatice, cu alți ioni din soluție. Acești adsorbanți poartă numele de schimbători de ioni. În această categorie intră substanțe naturale cum sînt zeoliții (aluminosilicați de sodiu și potasiu) și sintetice sau artificiale de tipul permutiților și rășinilor formaldehidice sau aminoformaldehidice sulfonate.

În principiu o astfel de rășină schimbătoare de ioni constă dintr-o macromoleculă insolubilă, care posedă un număr mare de grupe active care pot disocia. Cele care posedă grupări ca $-OH$, $-COOH$, $-SO_3H$, se numesc cationiți și pot schimba cationi, iar cele care posedă grupări ca $-NH_2$, $=NH$ etc., se numesc anioniți și pot schimba anioni. Principala lor utilizare o constituie dedurizarea apei industriale, adică îndepărtarea ionilor de calciu (Ca^{2+}) și magneziu (Mg^{2+}) prin reacția:

$2\,R-SO_3H+Ca^{2+}+2\,A^-=(RSO_3)_2Ca+2\,H^++2\,A^-$ (la trecere peste cationit).

Apoi se trece soluția peste un anionit cînd se produce reacția:

$$2\,R-NH_3OH+2\,(H^++A^-)\rightleftharpoons 2\,R-NH_3A+2\,H_2O$$

Apa astfel deionizată este mai pură decît apa bidistilată.

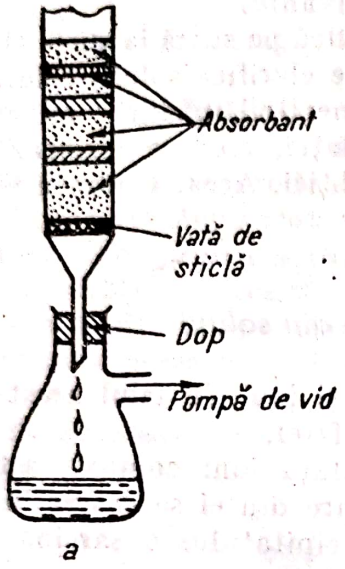
11.5.3.3. *Cromatografia*

Adsorbția diferențiată pe care o suferă componentele unei soluții pe unii adsorbanți, poate fi folosită la separarea acestora. Metodele dinamice de separare bazate pe adsorbția fracționată a acestor substanțe se numesc metode cromatografice. Analiza cromatografică a fost descoperită de botanistul rus

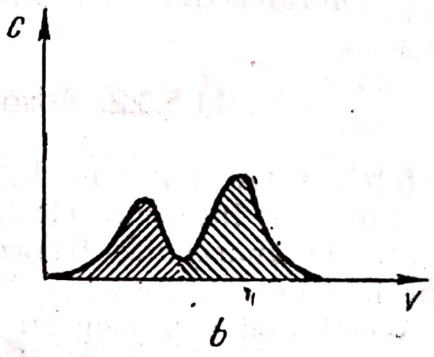
Scanned with OKEN Scanner

Tvett în 1906, care a observat la trecerea unui extract de frunze verzi printr-un tub de sticlă umplut cu praf de carbonat de calciu, formarea unor inele diferit colorate, reuşind astfel să separe cei 4 coloranţi din clorofilă.

Ca adsorbanţi cromatografici se pot folosi: Al_2O_3, $CaCO_3$, SiO_2 etc. În figura 11-8, *a* este redată o instalaţie simplă de cromatografie pe coloană.



a



b

Fig. 11-8. a) Cromatografie pe coloană; b) Cromatogramă.

Prin spălarea coloanei cu solvent, respectiv cu un amestec de solvenţi, se produce o accentuare a separării inelelor (eluare). Separarea componentelor se face fie prin secţionarea mecanică a coloanei de adsorbant scoasă din tubul de sticlă, fie prin eluare cu amestec de solvenţi pentru eliminarea pe rînd a a componentelor adsorbite. În scopuri analitice se înregistrează la ieşirea din coloană o anumită proprietate fizico-chimică a soluţiei (indice de refracţie, conductibilitate electrică, adsorbţia luminii etc.) în funcţie de volumul de eluent, cînd se obţine o curbă de forma celei din figura 11-8, *b*. Fiecare maxim corespunde unui component. Poziţia maximelor permite identificarea calitativă a componenţilor, iar aria închisă de curbă permite dozarea lor cantitativă.

Prin metoda cromatografică se pot separa şi substanţe incolore, cu condiţia ca ele să fie puse în evidenţă cu un reactiv de culoare, prin fluorescenţă etc.

Cromatografia de repartiţie, combină adsorbţia fracţionată cu repartiţia substanţelor între doi solvenţi nemiscibili. Unul din lichide se fixează pe un suport (SiO_2, Al_2O_3, sau hîrtie de filtru) formînd faza lichidă fixă în timp ce soluţia şi eluentul formează faza lichidă mobilă. Pe parcursul migrării fazei mobile, se va stabili un echilibru de repartiţie între ea şi faza fixă, ceea ce corespunde la un număr de mii de extracţii repetate.

O variantă simplă şi comodă o reprezintă cromatografia pe hîrtie. Se aplică o picătură din soluţia de analizat pe un capăt al unei fîşii de hîrtie de filtru. După uscare se introduce acel capăt într-un solvent, lichidul va migra de-a lungul fîşiei, antrenînd substanţele din picătura iniţială, cu viteze diferite. Locul iniţial al picăturii reprezintă startul şi limita *h*, pînă la care ajunge după un timp eluentul, frontul. Apoi hîrtia se scoate, se usucă, se developează cu un negativ de culoare potrivit, cînd apar pete diferit colorate, la diferite distanţe h_i de la start (figura 11-9).

Raportul $R_f = h_i/h$ (11—27) numit coeficient de reținere, este caracteristic pentru un anumit component. Mărimea și intensitatea de culoare a petelor servesc la determinarea cantitativă a acelui component.

În ultimii ani s-a răspîndit o altă variantă și anume cromatografia pe strat subțire. Pe o placă de sticlă se depune în strat subțire o suspensie de Al_2O_3 sau SiO_2, lăsînd-o apoi să se usuce. În rest se procedează la fel ca în cazul cromatografiei pe hîrtie.

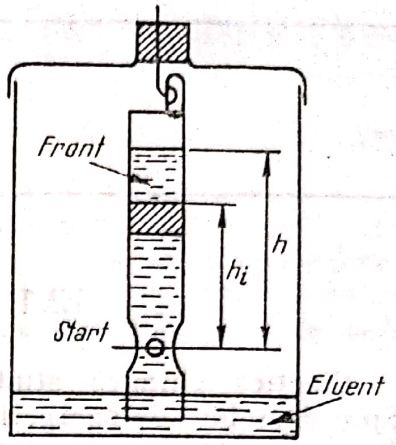


Fig. 11-9. Cromatografie pe hîrtie.

De o mare importanță se bucură în ultimul timp și cromatografia în gaze prin care se realizează separarea componentelor unui amestec volatil, fie prin adsorbție, fie prin repartiția între faza gazoasă și o fază lichidă fixată pe un suport. Principiile ei sînt asemănătoare cu ale cromatografiei din soluții, dar tehnica de lucru este modificată. În cazul gazelor, metoda cea mai răspîndită este cromatografia prin eluție, rolul eluentului fiind preluat de un gaz purtător (H_2 sau N_2). Peste coloana cromatografică (un tub de sticlă sau metal umplut cu material adsorbant impregnat cu solvent) se trece un curent constant din gazul purtător. La un moment dat se introduce cu o seringă, o anumită cantitate de gaz de analizat. Detectorul montat la ieșirea din coloană, de obicei un catarometru (celulă de conductibilitate termică a gazelor), măsoară concentrația moleculară a diferitelor componente din amestec, variația conductibilității fiind direct înregistrată pe un înregistrator. Identificarea unui component se face prin poziția maximului, trecînd în abscisă timpul, iar dozarea cantitativă, prin evaluarea ariei de sub maxim. În figura 11-10, *a* este redată o instalație de cromatografie în gaze, iar în figura 11-10, *b*, o cromatogramă a unui amestec de *o*-etil fenol, 2—3 și 3—4 dimetil fenol, *o*-crezol și 2—6 dimetil fenol.

În figura 11-10 prin *1* s-a notat o butelie de hidrogen, prin *2* reductorul de presiune, prin *3* seringa de injectat amestecul de analizat, prin *4* coloana cromatografică, prin *5* detectorul, prin *6* înregistratorul și prin *7* un debitmetru.

Cromatografia în gaze este indispensabilă analizei amestecurilor complexe de hidrocarburi, în industria petrolului și în industria organică de bază, precum și în alte ramuri ale chimiei.

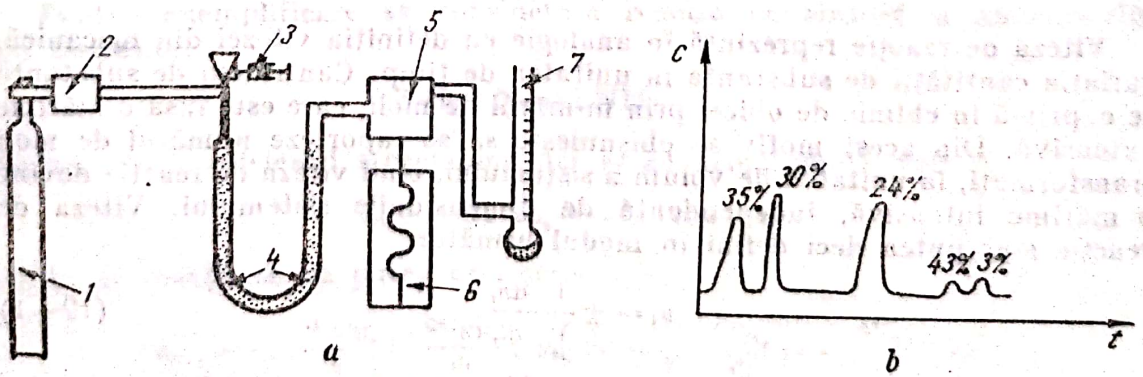


Fig. 11-10. Cromatografie în gaz; a) Schema de principiu; b) Cromatogramă; 1 — butelie de H_2, 2 — reductor de presiune, 3 — seringă, 4 — coloană cromatografică, 5 — detector, 6 — înregistrator, 7 — debitmetru.

12

CINETICA CHIMICĂ

12.1. Obiectul cineticii chimice

Cinetica chimică studiază desfăşurarea în timp a reacţiilor chimice. Spre deosebire de energetica chimică, care arată dacă o reacţie se poate desfăşura spontan sau nu, întrucît nu ţine cont decît de starea iniţială şi finală a sistemului, cinetica chimică urmăreşte şi mecanismul după care are loc o reacţie, cît şi eventualele piedici întîlnite în decursul reacţiei.

Cinetica chimică a început odată cu lucrările lui Wilhelmy asupra invertirii zaharozei din anul 1850. La dezvoltarea ei au contribuit apoi o serie de chimişti de seamă, dintre care se pot cita: Guldberg şi Waage, van't Hoff şi Arrhenius, care şi-au desfăşurat activitatea în a doua jumătate a secolului XIX, iar în ultimele decenii: Bodenstein, Hinshelwood, Eyring, Lewis şi Semenov. În ultimii 20 de ani s-a pus accentul mai ales pe cinetica reacţiilor foarte rapide, cu durate de ordinul milionimilor de secundă.

Baza experimentală a cineticii chimice o reprezintă măsurarea vitezei de reacţie în funcţie de concentraţie sau presiune şi de temperatură.

Studiul vitezelor de reacţie a arătat că foarte multe reacţii nu sînt decît global reprezentate prin ecuaţiile chimice folosite uzual, fiind procese mai complicate, desfăşurîndu-se deseori în mai multe etape, atît consecutive cît şi paralele, aşa-numitele reacţii elementare. Deseori apar intermediari, specii moleculare nestabile sau metastabile. Cunoştinţele despre toate etapele intermediare pe care le parcurge un sistem chimic într-o transformare constituie ceea ce se numeşte „mecanism de reacţie".

12.1.1. Viteza de reacţie

Viteza de reacţie reprezintă în analogie cu definiţia vitezei din mecanică, variaţia cantităţii de substanţă în unitatea de timp. Cantitatea de substanţă se exprimă în chimie de obicei prin numărul de moli, care este însă o mărime extensivă. Din acest motiv se obişnuieşte să se raporteze numărul de moli transformaţi, la unitatea de volum a sistemului, cînd viteza de reacţie devine o mărime intensivă, independentă de dimensiunile sistemului. Viteza de reacţie s-ar putea deci defini în modul următor:

$$v_i = \pm \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} \qquad (12-1)$$

semnul (−) folosindu-se pentru reactanţi (deoarece se consumă în cursul reacţiei), iar semnul (+) pentru produsele de reacţie, întrucît concentraţia lor creşte prin desfăşurarea reacţiei.

Dacă se lucrează într-un sistem cu volumul constant, se poate înlocui n_i/V cu concentrația C_i și expresia vitezei de reacție devine:

$$v_i = \pm \frac{dC_i}{dt} \qquad (12-2)$$

Deoarece viteza de reacție depinde și de indicele stoechiometric al componenților ν_i din ecuația chimică, este indicat să se înlocuiască concentrația C_i cu o altă variabilă independentă de coeficienții stoechiometrici, cum ar fi gradul de avansare a reacției X, obținut prin raportarea numărului de moli transformați N_i, la coeficienții stoechiometrici ν_i:

$$X = \frac{N_i}{\nu_i} \qquad (12-3)$$

Întrucît X are aceeași valoare pentru toți reactanții, viteza de reacție va avea o semnificație unică pentru toți componenții:

$$v = \frac{1}{V} \frac{dX}{dt} \qquad (12-4)$$

O altă variabilă deseori folosită, este gradul de conversie $x = X/V$, care, ca și X, este totdeauna pozitiv și exprimă avansarea reacției, prin concentrația transformată, raportată la coeficienții stoechiometrici ν_i din ecuația chimică:

$$v = \frac{dx}{dt} \qquad (12-5)$$

În cazul unor reacții eterogene este util să se raporteze viteza de transformare nu la unitatea de volum, ci la unitatea de masă (în cataliză eterogenă respectiv la unitatea de suprafață S, cînd se obțin expresiile:

$$v = \frac{1}{m} \frac{dX}{dt} \qquad (12-6)$$

și

$$v = \frac{1}{S} \cdot \frac{dX}{dt} \qquad (12-7)$$

Pentru exemplificare să considerăm reacția de sinteză a amoniacului din elemente:

$$3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons 2\,NH_3$$

pentru care coeficienții stoechiometrici ν_i au următoarele valori:

$$\nu_{H_2} = -3;\ \nu_{N_2} = -1;\ \nu_{NH_3} = 2$$

viteza de reacție se va putea deci scrie:

$$v_{NH_3} = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{NH_3}}{dt} = \frac{dC_{NH_3}}{dt};\ v_{H_2} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{H_2}}{dt} = -\frac{dC_{H_2}}{dt} \text{ și}$$

$$v_{N_2} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_{N_2}}{dt} = -\frac{dC_{N_2}}{dt}$$

sau folosind gradul de avansare a reacției:

$$X=\frac{N_{NH_3}}{2}=\frac{-N_{H_2}}{-3}=\frac{-N_{H_2}}{-1}$$

rezultă pentru viteza de reacție expresia:

$$v=\frac{1}{V}\cdot\frac{dX}{dt}=\frac{dx}{dt}$$

ar între diferitele moduri de exprimare există următoarea relație:

$$v=\frac{1}{V}\frac{dX}{dt}=\frac{dx}{dt}=\frac{1}{2}\frac{dC_{NH_3}}{dt}=-\frac{1}{3}\frac{dC_{H_2}}{dt}=-\frac{dC_{H_2}}{dt}$$

12.1.2. Molecularitate și ordin de reacție

Viteza de reacție este o funcție de numeroși factori, printre care concentrația reactanților, temperatura, presiunea, mediul de reacție etc., încît se poate scrie:

$$v=f(C_1,\ C_2.....C_i,\ T,\ P,\ \text{mediu de reacție etc.}) \qquad (12-8)$$

Dependența vitezei de reacție de concentrațiile reactanților a fost găsită empiric și este exprimată prin legea cinetică a acțiunii maselor (la temperatura constantă și într-un mediu dat):

$$v=kC_1^{n_1}\cdot C_2^{n_2}.....C_i^{n_i} \qquad (12-9)$$

Puterile n_1, n_2..., la care figurează concentrațiile se numesc ordine parțiale de reacție în raport cu reactanții respectivi (1, 2,...). Suma ordinelor parțiale de reacție reprezintă ordinul global n:

$$n=\sum_{i=1}^{i=i} n_i \qquad (12-10)$$

Ordinele parțiale de reacție n_1, n_2..., diferă în general de coeficienții stoechiometrici ν_1, ν_2..., din ecuația chimică a căror sumă indică stoechiometria globală a reacției, considerată mai de mult drept molecularitate a unei reacții. Astăzi noțiunea de molecularitate se referă la numărul particulelor ce interacționează în actul chimic elementar, fiind o noțiune care indică numai gradul de complexitate a unei reacții.

$$\nu=\sum_{i=1}^{i=i} \nu_i \qquad (12-11)$$

Constanta de proporționalitate k, se numește constantă de viteză și reprezintă viteza de reacție pentru cazul concentrațiilor unitare. Întrucît viteza de reacție are dimensiunile: $[\text{conc.}]^n\cdot[t]^{-1}$, dimensiunile constantei de viteză vor depinde de ordinul de reacție.

La rîndul său ordinul de reacție se poate schimba în decursul desfășurării unei reacții, odată cu variația concentrației reactanților.

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, în timp ce stoechiometria reacţiei de sinteză a amoniacului pe catalizator de fier este „4", ordinul de reacţie în raport cu reactanţii este 2 şi −1 în raport cu produsul de reacţie:

$$\frac{dC_{NH_3}}{dt} = k \frac{C_{N_2}^{0,5} \cdot C_{H_2}^{1,5}}{C_{NH_3}} \qquad (12-12)$$

Un exemplu pentru variaţia ordinului de reacţie pe parcursul reacţiei îl reprezintă reacţia de sinteză a acidului bromhidric din elemente, pentru care ecuaţia de viteză este de următoarea formă:

$$\frac{dC_{HBr}}{dt} = k \frac{C_{H_2} \cdot C_{Br_2}^{3/2}}{C_{Br_2} + k' C_{HBr}} \qquad (12-13)$$

Ordinul parţial de reacţie, în raport cu bromul, creşte pe măsură ce scade concentraţia în brom şi creşte cea de acid bromhidric. La concentraţii mari de brom, la începutul reacţiei, se poate neglija termenul al doilea la numitor şi reacţia va avea ordinul 1/2 în raport cu concentraţia de brom. La concentraţii mari de HBr, spre sfîrşitul reacţiei se poate neglija primul termen la numitor şi reacţia va avea ordinul 3/2 în raport cu concentraţia bromului.

În cazul reacţiilor în fază omogenă gazoasă, în locul concentraţiilor se pot utiliza şi presiunile parţiale ale gazelor în expresia legii vitezei de reacţie, astfel că relaţia (12—12) mai poate fi scrisă:

$$\frac{dP_{NH_3}}{dt} = k \frac{P_{N_2}^{0,5} \cdot P_{H_2}^{1,5}}{P_{NH_3}} \qquad (12-14)$$

O mărime deseori folosită pentru exprimarea duratei reacţiilor este aşa-numitul timp de înjumătăţire: perioada în care concentraţia iniţială a reactantului considerat se reduce la jumătate. Exceptînd reacţiile de ordinul 1, pentru care timpul de înjumătăţire este independent de concentraţia iniţială, timpul de înjumătăţire depinde de concentraţia iniţială.

12.1.3. Clasificarea reacţiilor chimice din punct de vedere cinetic

În cinetica chimică reacţiile se clasifică în omogene şi eterogene după cum partenerii de reacţie se găsesc în aceeaşi fază sau în faze diferite; după ordinul de reacţie: în reacţii de ordinul 0, 0,5, 1, 1,5, 2 şi 3 sau de ordin superior; după gradul de complexitate în simple şi complexe; după gradul de avansare în complete şi incomplete etc.

De foarte multe ori sistemele în care se produc transformări chimice, conţin numeroşi produşi intermediari, reacţia avînd un caracter complex. Dintre aceşti intermediari unii sînt stabili putînd juca fie rolul produsului unei reacţii, fie cel de reactant pentru alte reacţii. Prin convenţie, totalitatea reacţiilor delimitate de reactanţi intermediari, se consideră drept o reţea de reacţii. Un exemplu tipic de reţea îl constituie metilarea benzenului, compusă dintr-o serie de reacţii succesive şi paralele, după cum se poate vedea din figura 12-1.

Scanned with OKEN Scanner

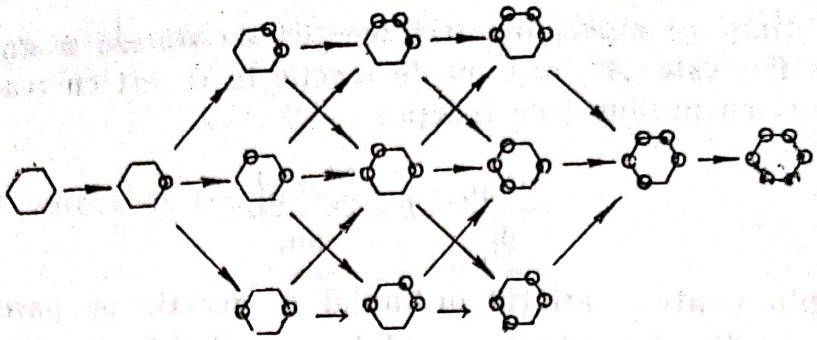


Fig. 12-1. Rețea de reacții: substituții în nucleul benzenic.

Alt exemplu de rețea îl reprezintă procesul de ardere a metanului la dioxid de carbon și apă, din care se pot desprinde următoarele procese individuale, care la rîndul lor sînt reacții chimice complicate:

$$CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$$
$$HCHO + O_2 \rightarrow CO + H_2O_2$$
$$CO + 1/2\ O_2 \rightarrow CO_2$$
$$H_2O_2 + \rightarrow H_2O + 1/2\ O_2$$

Produșii intermediari stabili sînt aldehida formică, apa oxigenată și oxidul de carbon. În condițiile reacției însă acești intermediari se transformă mai departe, dacă nu se iau măsuri pentru izolarea lor. Astfel reacția de ardere a metanului în anumite condiții, poate fi folosită pentru producerea industrială a aldehidei formice.

Etapele reacțiilor care nu se pot descompune mai departe, se numesc reacții elementare.

Unul din țelurile de bază ale cineticii chimice îl constituie stabilirea etapelor elementare și precizarea mecanismului după care se produce o reacție. Această problemă nu a putut fi rezolvată decît în unele cazuri și deseori reacții considerate a fi elementare, s-au dovedit de fapt reacții complexe, care întîmplător ascultau de legi cinetice simple.

Analiza cinetică a unei reacții începe cu descifrarea reacțiilor *individuale* și identificarea intermediarilor stabili. Urmează studiul legilor cinetice de care ascultă reacțiile individuale, pentru a ajunge la reacțiile elementare și la postularea complexului activat (stare de tranziție în reacțiile elementare cu o durată de 10^{-13} sec.) accesibil calculelor teoretice.

12.2. Cinetica formală a reacțiilor simple

Cinetica formală se ocupă cu studiul expresiilor matematice care exprimă dependența vitezei de reacție de concentrație.

12.2.1. Reacții de ordinul I

Există numeroase reacții în care suferă transformarea o singură substanță, viteza de reacție fiind proporțională cu concentrația acestui reactant.

Scanned with OKEN Scanner

O astfel de reacţie decurge conform schemei:

$$A \rightarrow P \qquad (12-15)$$

în care A, reprezintă specia moleculară care se transformă, iar P produsul sau produşii de reacţie.

Viteza acestei reacţii va fi proporţională cu concentraţia lui A:

$$v = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \qquad (12-16)$$

sau dacă se foloseşte variabila de conversie:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x) \qquad (12-17)$$

în care s-a notat cu a concentraţia iniţială a lui A, iar prin x substanţa A transformată la timpul t.

Variaţia concentraţiei $(a-x)$ funcţie de timp, se obţine prin separare de variabile şi integrare între limitele 0 şi x pentru x şi 0 şi t pentru t:

$$\int_0^x \frac{dx}{a-x} = k\int_0^t dt \qquad (12-18)$$

După integrare se obţine ecuaţia cinetică integrală:

$$\ln \frac{a}{a-x} = kt \text{ sau } \ln \frac{a-x}{a} = -kt \qquad (12-19)$$

Şi dacă se trece de la logaritm la număr:

$$a-x = ae^{-kt} \qquad (12-20)$$

respectiv dacă se formulează explicit variabila de conversie:

$$x = a(1-e^{-kt}) \qquad (12-21)$$

Pentru calculul constantei de viteză este recomandabil să se scrie ecuaţia în forma liniarizată, trecînd totodată la logaritmii zecimali:

$$\lg (a-x) = \lg a - \frac{kt}{2{,}303} \qquad (12-22)$$

Dacă se reprezintă grafic $a-x$ în funcţie de t şi x în funcţie de t se obţin curbele din figura 12-2, care arată că concentraţia variază după o funcţie exponenţială.

În figura 12-3 s-a reprezentat forma liniarizată a ecuaţiei cinetice integrale obţinîndu-se o dreaptă al cărui coeficient unghiular, $\operatorname{tg}\alpha = -k/2{,}303$, permite determinarea constantei de viteză k.

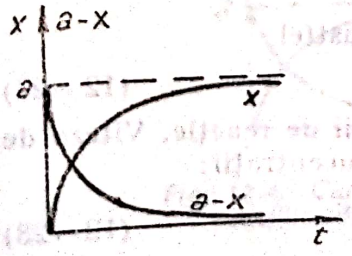


Fig. 12-2. Curba cinetică a reacţiilor de ordinul I.

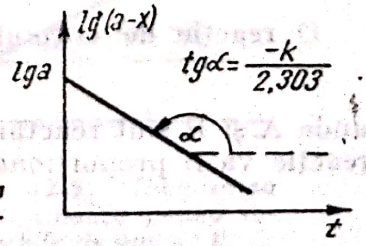


Fig. 12-3. Liniarizarea curbei cinetice pentru reacţiile de ordinul I.

Viteza de reacţie variază şi ea cu timpul după o lege exponenţială, fiind maximă la început, care lege se obţine, înlocuind în expresia vitezei valoarea lui $(a-x)$:

$$v=\frac{dx}{dt}=k(a-x)=kae^{-kt} \qquad (12-23)$$

O mărime des folosită pentru caracterizarea unei reacţii este timpul de înjumătăţire $\tau_{1/2}$, în care concentraţia substanţei iniţiale se reduce la jumătate. El se obţine pentru reacţiile de ordinul 1 dînd lui x valoarea $a/2$, respectiv înlocuind $(a-x)=a/2$:

$$\ln\frac{a}{a-x}=\ln\frac{a}{\frac{a}{2}}=kt \qquad (12-24)$$

cînd rezultă:

$$\tau_{1/2}=\frac{\ln 2}{k}\simeq\frac{0{,}693}{k} \qquad (12-25)$$

După cum se poate vedea din (12—25), timpul de înjumătăţire este independent de concentraţia iniţială şi reprezintă aproximativ 2/3 din viaţa medie (care este dată de valoarea reciprocă a constantei de viteză).

Exemple tipice pentru reacţii de ordinul 1 sînt descompunerile radioactive spontane, descompunerea C_2H_5Cl la 400°C în C_2H_4 şi HCl, descompunerea $ZnCO_3$ în ZnO şi CO_2 la 250°C etc.

Tot în categoria reacţiilor de ordinul 1 intră şi reacţiile de ordinul doi la care unul din reactanţi este prezent într-un exces nelimitat astfel încît concentraţia lui practic nu variază în decursul reacţiei. Astfel de reacţii de ordin pseudounu se numesc greşit şi pseudomonomoleculare. Un exemplu îl constituie reacţia de invertire a zaharozei:

$$\underset{\text{zaharoză}}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_2O\rightleftharpoons\underset{\text{glucoză}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{fructoză}}{C_6H_{12}O_6}$$

Concentraţia apei (a solventului) din expresia vitezei de reacţie rămîne practic constantă şi se poate îngloba în valoarea constantei:

$$v=\frac{dx}{dt}=k\ [\text{zaharoză}]\ [H_2O]=k'\ [\text{zaharozei}] \qquad (12-26)$$

Evoluţia în timp a acestei reacţii se poate urmări cu ajutorul polarimetrului (prin analiza polarimetrică) datorită proprietăţii de activitate optică pe care o prezintă atît reactantul cît şi produşii de reacţie.

12.2.2. Reacţii de ordinul II

O reacţie de ordinul 2 se reprezintă schematic astfel:

$$A+B\rightarrow P \qquad (12-27)$$

unde A şi B sînt reactanţii iar P produsul sau produşii de reacţie. Viteza de reacţie va fi proporţională cu produsul celor două concentraţii:

$$v=\frac{-dA}{dt}=k\,[A]\,[B] \qquad (12-28)$$

Scanned with OKEN Scanner

sau dacă se folosește variabila de conversie :

$$v=\frac{dx}{dt}=k(a-x)\,(b-x) \qquad (12-29)$$

unde cu a și b s-au notat concentrațiile inițiale ale reactanților A și B.

Pentru cazul particular cînd cei doi reactanți se găsesc în cantități echimoleculare, putem scrie: [A]=[B] respectiv $a=b$ și expresia vitezei de reacție devine:

$$v=\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2 \qquad (12-30)$$

Integrarea se face ușor după separarea variabilelor:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^2}=k\int_0^t dt \qquad (12-31)$$

cînd rezultă:

$$\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}=kt \text{ respectiv } \frac{x}{a(a-x)}=kt \qquad (12-32)$$

Pentru a vedea cum variază concentrația în funcție de timp se pot scrie explicit $a-x$ și x:

$$(a-x)=\frac{a}{1+akt} \qquad (11-33)$$

și

$$x=\frac{a^2kt}{1+akt} \qquad (12-34)$$

Expresia vitezei de reacție se obține înlocuind valoarea lui $a-x$ în ecuația de viteză:

$$v=k(a-x)^2=k\,\frac{a^2}{(1+akt)^2} \qquad (12-35)$$

În figura 12-4 s-a reprezentat variația concentrației în funcție de timp, iar în figura 12-5 forma liniarizată a ecuației cinetice integrale, cînd se obține o dreaptă al cărei coeficient unghiular, $tg\alpha=k$, permite aflarea constantei vitezei.

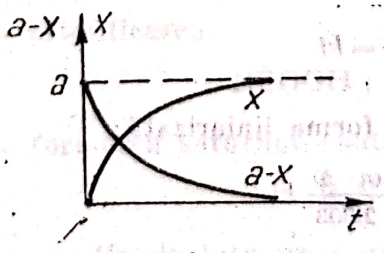


Fig. 12-4. Curba cinetică a reacțiilor de ordinul II.

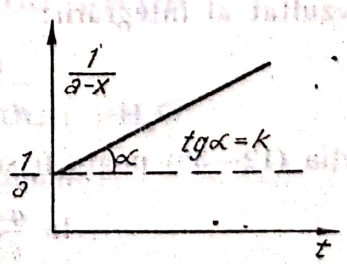


Fig. 12-5. Liniarizarea curbei cinetice pentru reacțiile de ordinul II.

Timpul de înjumătățire se obține dînd lui $a-x$ valoarea $a/2$ respectiv înlocuind $x=a/2$ în ecuația (11—32):

$$\tau_{1/2}=\frac{1}{ka} \qquad (12-36)$$

Timpul de înjumătățire depinde de concentrația inițială fiind invers proporțional cu ea.

Dacă cei doi reactanți au concentrații inițiale diferite ($a\neq b$) trebuie integrată ecuația (12—28), după separarea variabilelor.

Acest lucru nu este însă posibil, deoarece ea conține două variabile a și b. Va trebui să se exprime una în funcție de cealaltă prin descompunerea în fracții simple:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b-x)}=\int_0^x \frac{N\,dx}{(a-x)}+\int_0^x \frac{M\,dx}{(b-x)}=k\int_0^t dt \qquad (12-37)$$

Aflarea lui N și M se face prin aducerea la numitor comun și identificare cu fracția inițială:

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)}=\frac{N(b-x)+M(a-x)}{(a-x)\ (b-x)}$$

Numitorii fiind identici, numărătorii trebuie să fie identici:

$$1=Nb+Ma-x(N+M)$$

Întrucît coeficientul lui x este nul, se obține:

$$N=-M \text{ și } M(a-b)=1$$

respectiv:

$$M=-N=\frac{1}{a-b}$$

Înlocuind acum această valoare pentru N și M se obține:

$$-\frac{1}{a-b}\int_0^x \frac{dx}{a-x}+\frac{1}{a-b}\int_0^x \frac{dx}{b-x}=k\int_0^t dt \qquad (12-38)$$

iar ca rezultat al integrării:

$$\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}=kt \qquad (12-39)$$

Ecuația (12—39) poate fi scrisă și sub forma liniarizată:

$$\ln\frac{a-x}{b-x}=\ln\frac{a}{b}+\frac{(a-b)}{2{,}303}kt \qquad (12-40)$$

Reprezentînd grafic ecuația (12—40), se obține o dreaptă din a cărei pantă se poate determina k.

Scanned with OKEN Scanner

Timpul de înjumătăţire se obţine prin înlocuirea lui x cu $a/2$ (presupunînd că a este componentul limitativ) în ecuaţia (12—39):

$$\tau 1/2 = \frac{1}{k(a-b)} \ln \frac{b}{2b-a} = \frac{1}{k(b-a)} \ln \frac{2b-a}{b} \qquad (12-41)$$

Dacă unul din reactanţi este prezent în exces mare, fie $b >> a$ ecuaţia (12—29) devine mai simplă, întrucît x poate fi neglijat în raport cu b regăsindu-se ecuaţia (12—17):

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \approx kb(a-x) \approx k'(a-x) \qquad (12-17)$$

doar că de data aceasta constanta de viteză, nu mai este independentă de concentraţia iniţială. O astfel de degenerare a ordinului de reacţie apare ori de cîte ori solventul este unul dintre reactanţi. Ordinul de reacţie în raport cu solventul se poate stabili numai în cazul, cînd se poate efectua reacţia în alt solvent, indiferent.

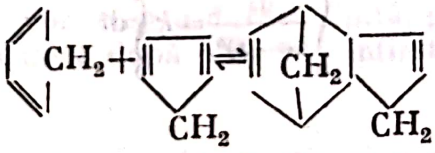
Se cunosc foarte multe cazuri de reacţii de ordinul 2. Drept exemple se pot cita:

a) pentru reactanţi identici conform schemei: $2A \rightarrow P$

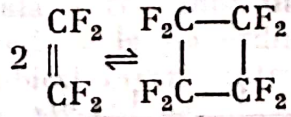
— descompunerea acidului iodhidric:

$$2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

— dimerizarea ciclopentadienei:



— formarea perflorciclobutanului:



b) pentru reactanţi diferiţi conform schemei: $A + B \rightarrow P$

— saponificarea esterilor în mediu alcalin:

$$RCOOR' + OH^- \rightleftharpoons RCOO^- + R'OH$$

— esterificarea

$$RCOOH + R'OH \rightleftharpoons RCOOR' + H_2O$$

— formarea sărurilor cuaternare de amoniu:

$$R_3N + RX \rightleftharpoons R_4NX$$

— reacţia de formare a apei din ioni:

$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2\,H_2O$$

Scanned with OKEN Scanner

12.2.3. Reacţii de ordinul III şi superior

Se cunosc foarte puţine reacţii cu o cinetică simplă de ordinul 3.

Una din aceste reacţii este cea dintre oxidul de azot şi oxigen care are loc după schema:

$$2\,NO + O_2 \rightleftarrows 2\,NO_2$$

În principiu reacţiile de ordinul 3 pot decurge după una din următoarele scheme:

$$3A \rightarrow P;\quad 2A + B \rightarrow P \text{ şi } A + B + C \rightarrow P$$

pentru care se pot formula următoarele ecuaţii ale vitezei de reacţie:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^3 \qquad (12-42)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^2\,(b-x) \qquad (12-43)$$

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)\,(b-x)\,(c-x) \qquad (12-44)$$

Pentru cazul cel mai simplu, cînd cei trei reactanţi se găsesc în cantităţi echimoleculare ($a=b=c$), integrarea se face uşor după separarea variabilelor:

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)^3} = k\int_0^t dt \qquad (12-45)$$

obţinîndu-se:

$$\frac{1}{2(a-x)^2} + \frac{1}{2a^2} = kt \qquad (12-46)$$

respectiv:

$$\frac{1}{(a-x)^2} = \frac{1}{a^2} + 2kt \qquad (12-47)$$

pentru forma liniarizată.

În cazul general al ordinului n, caracterizat de ecuaţia vitezei:

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)^n \qquad (12-48)$$

ecuaţia cinetică integrată are forma:

$$\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}}\right] = kt \qquad (12-49)$$

Pentru timpul de înjumătăţire rezultă, înlocuind $x=a/2$:

$$\tau_{1/2} = \frac{3}{2a^2k} \qquad (12-50)$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv pentru cazul general:

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k(n-1)} \left(\frac{2^{n-1}-1}{a^{n-1}} \right) \qquad (12-51)$$

Multe reacţii mai complicate au în anumite domenii de concentraţii ordine fracţionare de reacţie. Astfel descompunerea termică a aldehidei acetice se produce după următoarea lege a vitezei:

$$v = \frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^{3/2} \qquad (12-52)$$

Există şi reacţii care au ordinul zero, cum sînt reacţiile a căror viteză este determinată de factori externi, ca de exemplu procesele electrolitice sau fotochimice, în care viteza este determinată de intensitatea curentului electric respectiv a luminii. Totodată reacţiile cu stoechiometrii mai complicate au ordinul parţial zero, în raport cu reactanţii a căror concentraţie rămîne practic constantă în decursul reacţiei.

Pentru aceste reacţii, legea vitezei este deosebit de simplă:

$$v = \frac{dx}{dt} = k \qquad (12-53)$$

În tabelul 12-1 sînt redate ecuaţiile cinetice formale pentru diferite ordine de reacţii, iar în figura 12-6 curbele cinetice integrale pentru diferite ordine de reacţie, avînd aceeaşi concentraţie iniţială şi aceeaşi constantă de viteză. Din figură se poate vedea că reacţiile se desfăşoară cu atît mai rapid cu cît ordinul de reacţie este mai mic. Se mai observă că reacţiile cu ordin mai mic decît 1 vor avea o durată finită, pe cînd cele de ordinul 1 sau mai mare se termină doar după o durată infinită.

12.2.4. Determinarea ordinului de reacţie şi a constantei de viteză

În analiza cinetică formală a reacţiilor din paragrafele precedente s-a căutat ecuaţia cinetică plecînd de la un ordin de reacţie dat. În practică problema se pune însă de obicei invers, întrucît experienţa nu furnizează direct ordinul de reacţie, ci perechi de valori concentraţie - timp. Pentru a calcula din aceste date ordinul de reacţie se poate folosi fie ecuaţia vitezei de reacţie, fie una din formele integrale ale ecuaţiei cinetice şi în consecinţă metodele de calcul pot fi grupate în metode diferenţiale şi metode integrale.

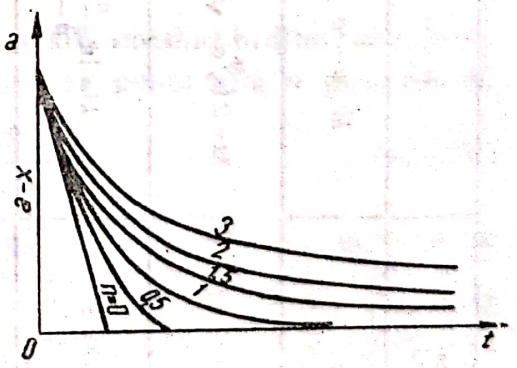


Fig. 12-6. Curbele cinetice pentru reacţii de ordinul 0; 0,5; 1; 1,5; 2 şi 3, avînd aceeaşi concentraţie iniţială şi aceeaşi constantă de viteză.

Metode diferenţiale. Aceste metode folosesc ecuaţia vitezei de reacţie ca atare şi deci este necesar să se determine vitezele de reacţii la diferite concentraţii.

Cel mai uşor se pot obţine datele necesare prin derivarea grafică a

Ecuațiile cinetice formale

TABELUL 12–1

Ordinul de reacție	Legea vitezei $V=f(c)$	$kt=f(c)$	Forma liniarizată	$c=f(t)$	Timpul de înjumătățire $\tau_{1/2}$	$V=f(t)$
0	$\frac{dx}{dt}=k$	$kt=a-(a-x)$	$a-x=a-kt$	$a-x=a-kt$	$\tau_{1/2}=\frac{a}{2k}$	$V=k$
0,5	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^{0,5}$	$kt=2\left(\sqrt{a}-\sqrt{a-x}\right)$	$\sqrt{a-x}=\sqrt{a}-\frac{kt}{2}$	$a-x=a-\sqrt{a}\,kt+\frac{k^2t^2}{4}$	$\tau_{1/2}=\frac{0,58\sqrt{a}}{k}$	$V=k\sqrt{a}-\frac{k^2t}{2}$
1	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)$	$kt=\ln\frac{a}{a-x}$	$\lg(a-x)=\lg a-\frac{kt}{2,3}$	$a-x=-ae^{-kt-}$	$\tau_{1/2}=\frac{0,693}{k}$	$V=kae^{kt}$
1,5	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^{1,5}$	$kt=2\left(\frac{1}{\sqrt{a-x}}-\frac{1}{\sqrt{a}}\right)$	$\frac{1}{\sqrt{a-x}}=\frac{1}{\sqrt{a}}+\frac{kt}{2}$	$a-x=\frac{4a}{(2+\sqrt{akt})^2}$	$\tau_{1/2}=\frac{0,83}{\sqrt{a}\,k}$	$V=k\frac{(4a)^{\frac{3}{2}}}{(2+\sqrt{akt})^3}$
2(I)	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^2$	$kt=\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a-x}=\frac{1}{a}+kt$	$a-x=\frac{a}{1+akt}$	$\tau_{1/2}=\frac{1}{ak}$	$V=k\frac{a^2}{(1+akt)^2}$
2(II)	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(b-x)$	$kt=\frac{1}{a-b}\ln\frac{b(a-x)}{a(b-x)}$	$\lg\frac{a-x}{b-x}=\lg\frac{a}{b}+\frac{(a-b)kt}{2,3}$	$a-x=\frac{a}{b}(b-x)e^{-(b-a)kt}$	$\tau_{1/2}=\frac{1}{k(b-a)}\ln\frac{2b-a}{b}$	
3	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^3$	$kt=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right]$	$\frac{1}{(a-x)^2}=\frac{1}{a^2}+2\,kt$	$a-x=\frac{a}{\sqrt{1+2a^2kt}}$	$\tau_{1/2}=\frac{3}{2a^2k}$	$V=k\frac{a^3}{(1+2a^2kt)^{\frac{1}{2}}}$
n	$\frac{dx}{dt}=k(a-x)^n$	$kt=\frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}}-\frac{1}{a^{n-1}}\right]$	$\frac{1}{(a-x)^{n-1}}=\frac{1}{a^{n-1}}+(n-1)kt$	$a-x=\frac{a}{\sqrt[n-1]{1+(n-1)a^{n-1}kt}}$	$\tau_{1/2}=\frac{2^{n-1}-1}{(n-1)a^{n-1}k}$	$V=k\frac{a^n}{[1+(n-1)a^{n-1}kt]^{\frac{n}{n-1}}}$

Scanned with OKEN Scanner

curbei experimentale concentraţie-timp, trasînd tangente la curbă în diferite puncte, cînd se obţin perechi de valori (v—c). După logaritmarea ecuaţiei vitezei de reacţie:

$$\lg v = \lg k + n \lg c \qquad (12-54)$$

se poate determina n fie grafic din panta dreptei, fie prin calcul dacă se iau valorile corespunzătoare la două puncte diferite şi se scade membru cu membru:

$$n = \frac{\lg v_1 - \lg v_2}{\lg c_1 - \lg c_2} \qquad (12-55)$$

Metoda prin calcul poate fi utilizată şi la determinarea unor ordine de reacţie fracţionare şi poate evidenţia şi variaţia ordinului în decursul reacţiei.

Cu toate că metoda grafică de derivare lasă de dorit sub raportul preciziei, prin metoda diferenţială se obţine ordinul de reacţie cu suficientă exactitate, întrucît în reprezentarea logaritmică, cu toată împrăştierea punctelor, panta dreptei se poate determina cu o precizie satisfăcătoare.

Metode integrale. Metodele integrale utilizează direct perechi de valori concentraţie-timp. Dintre aceste metode cele mai importante sînt:

a) Verificarea constanţei lui k; se face presupunerea că reacţia are un anumit ordin n şi se calculează cu ajutorul ecuaţiei integrale constanta k pentru un număr mare de perechi experimentale. Dacă mărimea k, rămîne constantă în limita erorilor experimentale admise, reacţia are ordinul n presupus. Dacă dimpotrivă valorile lui k cresc sau scad variind în acelaşi sens, trebuie făcută o altă presupunere pentru n şi repetat calculul.

O variantă a acestei metode se bazează pe ecuaţia cinetică integrală liniarizată, cînd punctele se aşază pe o dreaptă dacă ordinul de reacţie a fost bine ales.

b) Metoda timpului de înjumătăţire se bazează pe relaţia dintre timpul de înjumătăţire şi concentraţia iniţială, de la care se socoteşte acest timp. Prin logaritmarea ecuaţiei timpului de înjumătăţire (cazul general) se obţine o relaţie liniară între $\lg \tau_{1/2}$ şi $\lg a$:

$$\lg \tau_{1/2} = \lg \frac{(2^{n-1}-1)}{k(n-1)} + (n-1) \lg a \qquad (12-55)$$

reprezentînd grafic, din panta dreptei $(n-1)$, se află imediat ordinul de reacţie.

Dacă se scrie ecuaţia pentru două puncte, se poate afla n prin calcul:

$$n = 1 + \frac{\lg(\tau_{1/2})_1 - \lg(\tau_{1/2})_2}{\lg a_1 - \lg a_2} \qquad (12-57)$$

c) Metoda izolării se aplică pentru determinarea ordinelor parţiale de reacţie. În acest scop se ia unul dintre reactanţi, într-o concentraţie mult mai mică decît ceilalţi. Prin aceasta ordinul de reacţie va degenera, devenind egal cu ordinul de reacţie în raport cu acest reactant. Pe urmă se aplică una din metodele deja amintite pentru determinarea ordinului de reacţie. Se procedează pe rînd la fel şi cu ceilalţi reactanţi.

Odată ordinul de reacţie determinat, constanta de viteză se află prin reprezentarea grafică a formei liniarizate a ecuaţiei cinetice integrale.

Scanned with OKEN Scanner

Un ordin de reacție funcționar, sau o variație a ordinului de reacție în decursul reacției, reprezintă o indicație certă, că nu este vorba de o reacție simplă, ci de una complexă. Pe de altă parte, faptul că ordinul de reacție este un număr întreg, nu constituie un criteriu, că este vorba de o reacție simplă elementară.

Reacțiile elementare au totdeauna un ordin întreg și simplu, de obicei 1 sau 2 și numai rareori 3. La reacțiile elementare ordinele de reacție corespund cu molecularitatea reacției.

12.3. Cinetica formală a reacțiilor complexe

Printre reacțiile complexe se numără reacțiile opuse, paralele și succesive sau combinații ale acestora. În timp ce în cazul reacțiilor simple este suficientă urmărirea unei singure concentrații, pentru a descrie mersul cinetic al reacției, la reacțiile complexe numărul necunoscutelor este mai mare și vor interveni mai multe constante și ordine de reacție.

12.3.1. Reacții opuse sau de echilibru

Sînt cunoscute numeroase reacții în care partenerii de reacție nu se consumă în întregime, instalîndu-se un echilibru cînd reacția dintre reactanții direcți este limitată de reacția dintre produsele de reacție, cu reformarea reactanților inițiali. Dintre aceste reacții pot fi amintite reacțiile de formare și descompunere a acidului iodhidric, a amoniacului, reacțiile de izomerizare etc. Viteza globală a acestor reacții va fi dată de diferența celor două viteze de reacție în sens direct și opus. Cînd cele două viteze devin egale, nu se mai modifică concentrațiile partenerilor de reacție, s-a atins starea de echilibru. Echilibrul atins are un caracter dinamic, fiind echilibrul între două procese contrare.

Reacțiile opuse pot avea ordine de reacție diferite, fapt care explică existența a numeroase tipuri de reacții opuse.

Pentru discuție să presupunem că reacția are ordinul 2 în ambele sensuri, fiind de tipul:

$$A+B \rightleftharpoons C+D \qquad (12-58)$$

Vitezele de reacție vor fi date de ecuațiile:

$$v_1=k_1[A][B] \qquad (12-59)$$

$$v_2=k_2[C][D] \qquad (12-60)$$

iar viteza globală:

$$v=v_1-v_2=k_1[A][B]-k_2[C][D] \qquad (12-61)$$

la atingerea stării de echilibru viteza globală devine nulă și se va putea scrie:

$$k_1[A][B]=k_2[C][D] \qquad (12-62)$$

Scanned with OKEN Scanner

respectiv:

$$K=\frac{k_1}{k_2}=\frac{[C]\,[D]}{[A]\,[B]} \qquad (12-63)$$

Din expresia (12—63) se vede că raportul celor două constante de viteză este egal cu constanta de echilibru K.

O consecință importantă a acestei relații o reprezintă principiul microreversibilității, care spune că orice factor sau influență din afară care nu modifică constanta de echilibru acționează obligatoriu în egală măsură asupra ambelor viteze de reacție.

Constantele de viteză se pot determina făcînd măsurători cinetice la începutul reacției directe cînd se obține k_1, concentrațiile produselor de reacție fiind neglijabile, respectiv pornind de la produsele de reacție cînd se obține k_2. În aceste condiții reacțiile directă și opusă pot fi tratate ca reacții simple.

În figura (7-2) este reprezentată variația fracției molare x_{HI} a acidului iodhidric în funcție de timp, pornind atît de la acidul iodhidric pur cît și de la iod și hidrogen. Se observă că se atinge aceeași stare de echilibru indiferent de unde se pornește.

12.3.2. Reacții paralele

Deseori au loc simultan mai multe reacții între aceleași substanțe inițiale. Astfel de reacții se numesc paralele. Dacă toți reactanții participă la formarea tuturor produșilor de reacție, vorbim despre reacții paralele gemene ca de exemplu în cazul nitrării fenolului, cînd se obține un amestec de *o*, *m* și *p* nitrofenol. Dacă unii reactanți duc specific la anumiți produși de reacție, vorbim despre reacții paralele concurente.

12.3.2.1. *Reacții paralele gemene*

Aceste reacții decurg după schema:

$$A+B\left|\begin{matrix}\rightarrow C\\ \rightarrow D\\ \rightarrow E\end{matrix}\right. \qquad (12-64)$$

vitezele celor 3 reacții paralele fiind următoarele:

$$v_1=k_1[A][B] \quad (12-65);\quad v_2=k_2[A][B] \quad (12-66);\quad v_3=k_3[A][B] \quad (12-67)$$

Viteza globală va fi dată de suma vitezelor:

$$v=v_1+v_2+v_3=(k_1+k_2+k_3)[A][B]=k'[A][B] \qquad (12-68)$$

Raportul dintre viteza de formare a unuia dintre produși și viteza globală va fi dat de raportul dintre constanta de viteză parțială și cea globală:

$$\frac{v_i}{v}=\frac{k_i}{k}\frac{[A]\,[B]}{[A]\,[B]}=\frac{k_i}{k} \qquad (12-69)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se separă variabilele și se integrează expresiile lui v, v_1, v_2 și v_3 se obține:

$$\frac{v_1}{v}=\frac{[C]}{[C]\,[D]\,[E]}=\frac{k_1}{k} \quad (12-70); \quad \frac{v_2}{v}=\frac{[D]}{[C]\,[D]\,[E]}=\frac{k_2}{k} \quad (12-71)$$

$$\frac{v_3}{v}=\frac{[E]}{[C]\,[D]\,[E]}=\frac{k_3}{k} \quad (12-72) \text{ sau încă: } \frac{\frac{[C]}{[D]}}{[E]}=\frac{\frac{k_1}{k_2}}{k_3} \quad (12-73)$$

Relațiile (12—70) pînă (12—73) arată că reacțiile paralele gemene au același ordin de reacție iar fracțiunile dintr-un anumit produs sînt constante și independente de durata reacției.

Astfel în cazul nitrării fenolului, se găsește, indiferent de durata de reacție raportul:

orto nitrofenol = 45%
meta nitrofenol = 5%
para nitrofenol = 50%

Numai prin utilizarea catalizatorilor poate fi modificată proporția produșilor de reacție, întrucît atunci poate să difere ordinul de reacție pentru unele dintre reacțiile gemene.

12.3.2.2. *Reacții paralele concurente*

Aceste reacții se desfășoară după schema:

$$\begin{aligned} A+B &\rightarrow P' \\ A+C &\rightarrow P'' \end{aligned} \quad (12-74)$$

cu următoarele ecuații ale vitezei:

$$v_1=k_1\,[A]\,[B] \quad (12-75)$$

$$v_2=k_2\,[A]\,[C] \quad (12-76)$$

viteza globală fiind și acum dată de suma vitezelor parțiale:

$$v=v_1+v_2=k_1\,[A]\,[B]+k_2\,[A]\,[C]=[A]\,(k_1\,[B]+k_2[C]) \quad (12-77)$$

Dacă se aleg condițiile astfel încît reactanții B și C să se găsească în exces față de A([B]>>[A]<<[C]) ecuația (12—77) se simplifică:

$$v=(k_1\,[B]+k_2\,[C])\,[A]=(k_1'+k_2')\,[A] \quad (12-78)$$

și ia un aspect similar cu ecuația (12—68) pentru reacțiile paralele gemene. Într-adevăr în aceste condiții reacțiile paralele concurente se comportă la fel ca cele gemene.

Dacă se aleg condițiile astfel încît componentul A să se găsească în exces ([A]>>[B]≈[C]), reacțiile paralele concurente se comportă ca reacții independente,

$$v_1=k_1\,[A]\,[B]\approx k_1'\,[B] \quad (12-79)$$

$$v_2=k_2\,[A]\,[C]\approx k_2'\,[C] \quad (12-80)$$

Scanned with OKEN Scanner

Exemple pentru reacţii paralele concurente constituie reacţiile de substituţie a unor complecşi anorganici, la care participă simultan mai mulţi substituenţi.

La reacţiile paralele indiferent că sînt gemene sau concurente, cinetica globală este întotdeauna determinată de reacţia mai rapidă.

12.3.3. Reacţii succesive

Majoritatea reacţiilor la care participă trei sau mai multe specii moleculare, nu se produc într-o singură etapă, ci în mai multe etape succesive. Se pot întîlni reacţii succesive şi printre cele cu un ordin de reacţie mai mic.

Reprezentanţi tipici ai acestor reacţii sînt reacţiile de substituţie în nucleul benzenic, unde produsul unei reacţii este substanţa de plecare pentru altă reacţie. Uneori analiza reacţiilor succesive poate merge pînă la reacţii elementare, de cele mai multe ori însă se poate obţine doar reducerea reacţiei complexe la o succesiune de reacţii cu o cinetică mai simplă. Diferitele etape pot avea ordine de reacţie şi constante de viteză diferită, a căror determinare este deseori foarte complicată.

Cea mai simplă succesiune de reacţii ar fi cea la care participă două reacţii de ordinul 1 după schema:

$$A \rightarrow B \rightarrow P \qquad (12-81)$$

Dacă se notează cu a concentraţia iniţială a lui A, cu $a-x$ cea după timpul t, cu y concentraţia lui B şi cu z cea a lui P, se pot defini cele trei viteze de reacţie:

— viteza de dispariţie a lui A:

$$v_1 = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) \qquad (12-82)$$

— viteza de creştere a lui B dată de diferenţa dintre viteza de formare a lui B din A şi cea de transformare a lui B în P:

$$v_2 = \frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2 Y \qquad (12-83)$$

— viteza de formare a lui P:

$$v_3 = \frac{dz}{dt} = k_2 Y \qquad (12-84)$$

între cele trei viteze de reacţie existînd următoarea relaţie:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{dx}{dt} - \frac{dz}{dt} \qquad (12-85)$$

La începutul reacţiei, concentraţia produsului intermediar B va creşte întrucît $dy/dt > 0$, predominînd primul termen în (12—83). Spre sfîrşitul reacţiei $dy/dt < 0$ şi concentraţia produsului B va scădea, datorită consumării substanţei A, în (12—83) va predomina al doilea termen.

Concentrația produsului B atinge valoarea maximă cînd $dy/dt=0$ adică cînd viteza lui de formare este egală cu cea de transformare mai departe în P. În aceste condiții rezultă din (12—83) pentru y:

$$y=\frac{k_1}{k_2}\ (a-x) \qquad (12-86)$$

concentrația maximă a lui y va fi deci cu atît mai mare cu cît k_1 va fi mai mare decît k_2.

Ecuațiile vitezelor se pot integra pe rînd după separarea variabilelor:

$$a-x=ae^{-k_1t} \qquad (12-87)$$

A doua (12—83) se rezolvă după înlocuirea valorii $(a-x)$ din (12—87), cînd rezultă:

$$\frac{dy}{dt}=k_1ae^{-k_1t}-k_2y \text{ respectiv } \frac{dy}{dt}+k_2y=k_1ae^{-k_1t} \qquad (12-88)$$

Aceasta este o ecuație diferențială de ordinul I cu membru II, a cărei soluție generală are forma:

$$y=\alpha_1e^{-k_1t}+\alpha_2e^{-k_1t} \qquad (12-89)$$

Introducînd soluția (12—89) în ecuația (12—88) se obține pentru α relația:

$$\alpha_1=\frac{k_1a}{k_2-k_1} \qquad (12-90)$$

și ținînd seama că soluția (12—89) pentru momentul inițial (cînd $t=0$) devine:

$$y^0=\alpha_1+\alpha_2=0 \qquad (12-91)$$

se poate determina α_2:

$$\alpha_2=-\alpha_1 \qquad (12-92)$$

Introducînd acum în soluția (12—89) valorile lui α_1 și α_2 se obține:

$$y=\frac{k_1a}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t}) \qquad (12-93)$$

Valoarea lui z se obține din egalitatea:

$$z=x-y$$

$$z=a(1-e^{-k_1t})-\frac{k_1a}{k_2-k_1}(e^{-k_1t}-e^{-k_2t})= \qquad (12-94)$$

$$=a\left[1-\frac{k_2}{k_2-k_1}e^{-k_1t}+\frac{k_1}{k_2-k_1}e^{-k_2t}\right] \qquad (12-95)$$

În figura 12-7 s-au reprezentat curbele $a-x$, x, y și z în funcție de timp. Se observă că curba $z=f(t)$ prezintă un punct de inflexiune care corespunde cu maximul curbei $y=f(t)$.

Analizînd ecuația (12—95) se observă că pentru două cazuri limită, se simplifică foarte mult și anume:
cînd $k_1>>k_2$ ea se reduce la:

$$z=a(1-e^{-k_2t}) \qquad (12-96)$$

Scanned with OKEN Scanner

iar cînd $k_2 >> k_1$ se obține:

$$z = a(1 - e^{-k_1 t}) \qquad (12-97)$$

În primul caz cinetica globală este determinată de cea a celei de a doua etape, iar în al doilea caz de cea a primei etape. Adică dacă reacțiile succesive vor avea viteze de reacție diferite, viteza întregului proces va fi hotărîtă de etapa cea mai lentă.

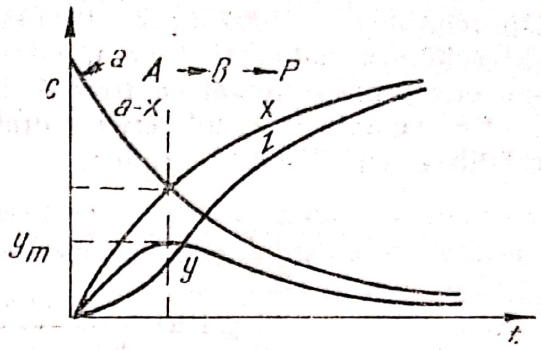


Fig. 12-7. Curbele cinetice ale unei succesiuni de două reacții de ordinul I.

Această constatare simplifică foarte mult tratarea cinetică a reacțiilor succesive, ori de cîte ori una din etape este mult mai lentă decît celelalte.

În succesiunile de procese chimice intervin deseori și alte procese, cum sînt cele de transport (difuziune, conductibilitate termică etc.). Dacă aceste procese fizice constituie etape lente ele vor dicta cinetica reacției respective.

Dacă vitezele diferitelor etape sînt comparabile ca ordin de mărime, tratarea matematică devine foarte complicată și integrarea ecuațiilor cinetice nu mai este posibilă.

O caracteristică generală a reacțiilor succesive o constituie faptul că, cu cît produsele intermediare sînt mai active, adică cu cît se transformă mai repede mai departe, cu atît concentrația lor maximă este mai mică și cu atît maximul se aplatizează întinzîndu-se pe intervale de timp mai lungi. Se realizează astfel concentrații practic staționare ale produselor intermediare.

Un exemplu tipic de reacții succesive de ordinul 1 îl constituie dezintegrările elementelor radioactive. Într-o astfel de serie un element rezultă din altul conform schemei:

$$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow \ldots\ldots \rightarrow Pb \qquad (12-98)$$

După un anumit timp se stabilește un „echilibru radioactiv". De fapt nu este vorba de un echilibru în acest caz, dezintegrările radioactive nefiind reacții opuse, dar concentrațiile elementelor intermediare, care se află în „echilibru", devin staționare cu excepția elementului de la care pornește seria și a celui cu care se încheie.

Din acest exemplu se vede clar deosebirea dintre concentrația de echilibru și concentrația staționară. Prima se referă la produși de reacție care se retransformă în reactanții inițiali, iar a doua se referă la transformarea ireversibilă în alți produși a unor produși intermediari.

Pentru cazul „echilibrului radioactiv" amintit, condiția de staționaritate este:

$$\frac{dN_B}{dt} = k_1 N_A - k_2 N_B = 0 \qquad (12-99)$$

respectiv:

$$k_1 N_A = k_2 N_B = k_3 N_C = \ldots \qquad (12-100)$$

sau dacă se folosește timpul de înjumătățire:

$$\frac{N_A}{\tau 1/2_{(1)}} = \frac{N_B}{\tau 1/2_{(2)}} = \frac{N_C}{\tau (1/2_{(3)})} \qquad (12-101)$$

Din relaţiile (12—100) şi (12—101) se vede că numărul de atomi care se găsesc în „echilibru radioactiv" va fi invers proporţional cu constanta de viteză, sau direct proporţional cu timpul de înjumătăţire respectiv.

De exemplu în cazul seriei radiului, rezultă că 1 g de radiu se găseşte în echilibru cu $6{,}5 \cdot 10^{-6}$ g radon.

$$\frac{N_{Ra}}{N_{Rn}} = \frac{\tau 1/2_{Ra}}{\tau 1/2_{Rn}} = \frac{1600 \text{ ani}}{3{,}8 \text{ zile}} = \frac{6{,}17 \cdot 10^5 \text{ zile}}{3{,}8 \text{ zile}} \tag{12—102}$$

$$1 \text{ g Ra} = \frac{3{,}8 \cdot 222}{6{,}17 \cdot 10^5 \cdot 226} \approx 6{,}5 \cdot 10^{-6} \text{ g Rn} \tag{12—103}$$

Bineînţeles că „echilibrul radioactiv" se poate stabili numai dacă elementul iniţial (capul de serie) are o viaţă medie foarte mare comparativ cu cea a produselor intermediare.

Pentru seria Uran-Radiu, de exemplu: elementul de plecare $^{238}_{92}U$ are un timp de înjumătăţire de : $\tau_{1/2} = 4{,}5 \cdot 10^9$ ani.

12.3.4. Reacţii cu preechilibru

Etapa lentă a unei reacţii poate fi precedată de echilibre rapide la care participă reactanţii. Astfel de reacţii se întîlnesc frecvent în soluţii, unde echilibrele ionice de disociaţie acidă sau bazică, respectiv formarea unor complecşi, preced reacţiile de substituţie sau de transfer de electroni.

Un exemplu schematic de reacţie cu preechilibru ar fi următorul:

$$\underset{a-x}{A} + \underset{b-x}{B} \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \underset{y}{C} \xrightarrow{k_3} \underset{z}{P} \tag{12—104}$$

Dedesubtul fiecărui partener de reacţie sînt trecute concentraţiile, notîndu-se prin x concentraţia transformată din A şi B. Bilanţul material va fi:

$$x = y + z \tag{12—105}$$

prin derivare se obţine relaţia dintre vitezele de reacţie:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} + \frac{dz}{dt} \tag{12—106}$$

Dacă cele trei constante de viteză (k_1, k_2, k_3) au aproximativ acelaşi ordin de mărime, concentraţia produsului intermediar y va fi departe de concentraţia de echilibru y_e deoarece o parte din substanţa C nu se mai retransformă în A şi B ci trece în P.

Constanta de echilibru K va fi:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{y_e}{(a-x)\,(b-x)} \tag{12—107}$$

pe cînd raportul similar în care figurează y în loc de y_e, nu va fi constant, ci depinde de avansarea reacţiei:

$$K' = \frac{y}{(a-x)\,(b-x)} \tag{12—108}$$

Scanned with OKEN Scanner

K' poate fi exprimat în funcție de K, introducînd un factor subunitar φ

$$K' = \varphi K \tag{12—109}$$

la fel se poate exprima y în funcție de y_e:

$$y = \varphi y_e \tag{12—110}$$

Pe măsură ce k_1 și k_2 cresc în raport cu k_3, sistemul se apropie de echilibru și y tinde spre y_e. În cazul limită cînd k_1 și k_2 tind spre infinit și φ tinde spre unu, se poate folosi constanta de echilibru K în locul lui K' și y se poate exprima în funcție de concentrațiile inițiale:

$$\frac{dz}{dt} = k_3 y = k_3 K (a-x)(b-x) \tag{12—111}$$

Deși reacția (12—104), are ordinul 1 în etapa lentă, ea apare avînd ordinul 2 în raport cu concentrațiile inițiale. Astfel se explică deseori ordinele de reacție mari observate experimental.

Un exemplu de reacție cu echilibru în fază gazoasă îl constituie reacția de formare a NO_2 din NO și O_2, deoarece în afară de calea directă, ciocnire trimoleculară, există și posibilitatea ca reacția să se producă în două etape, dintre care una să fie un preechilibru rapid (de dimerizare a NO) după schema:

$$2\,NO \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} N_2O_2 \tag{12—112}$$

cu constanta de echilibru:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[N_2O_2]}{[NO]^2} \tag{12—113}$$

urmată de o reacție lentă:

$$N_2O_2 + O_2 \xrightarrow{k_3} 2\,NO_2 \tag{12—114}$$

Cinetica globală va fi dată de legea vitezei:

$$v = k_3 [N_2O_2][O_2] \tag{12—115}$$

Dacă înlocuim în (12—115) concentrația N_2O_2 din (12—113) se obține:

$$v = k_3 K [NO]^2 [O_2] = k'[NO]^2 [O_2] \tag{12—116}$$

se regăsește astfel ecuația (12—43) corespunzătoare ordinului 3 cu $k' = k_3 K$.

Acest exemplu ne arată că ordinul global aparent nu permite să se tragă concluzii sigure cu privire la etapele în care decurge o reacție. Ordinul global 3 aflat experimental este compatibil și cu o reacție trimoleculară într-o singură etapă dar și cu o reacție succesivă, compusă din două etape bimoleculare dintre care prima reprezintă un preechilibru rapid.

12.3.5. Aproximarea stării staționare

Cinetica formală a multor reacții complexe poate fi tratată relativ simplu, dacă toate produsele intermediare reprezintă substanțe suficient de active, astfel ca în decursul reacției concentrațiile lor să devină staționare.

Scanned with OKEN Scanner

Esența metodei stării staționare constă în faptul că viteza de transformare a intermediarilor activi poate fi admisă nulă în condiții staționare, concentrația lor rămînînd practic constantă în timp.

Astfel se formulează ecuațiile de viteză pentru un anumit mecanism presupus, pentru fiecare intermediar și se egalează cu zero, obținîndu-se un șir de ecuații prin a căror rezolvare se obțin concentrațiile intermediarilor, în funcție de concentrațiile reactanților inițiali. Înlocuind apoi aceste valori în ecuația vitezei de reacție, rezultă o formă a ei, care poate fi ușor verificată experimental, deoarece nu conține decît concentrațiile produșilor stabili.

Pentru exemplificare să considerăm reacția (12—104), discutată în paragraful precedent:

Dacă se face presupunerea că k_1 este mic în raport cu k_2 și k_3 înseamnă că y va fi mic și constant într-un interval mare de timp și expresia vitezei de reacție devine:

$$v=\frac{dz}{dt}=k_3 y \qquad (12-117)$$

valoarea lui y se poate calcula din condiția de staționaritate:

$$\frac{dy}{dt}=k_1(a-x)\,(b-x)-(k_2+k_3)\,y=0 \qquad (12-118)$$

de unde rezultă:

$$y=\frac{k_1}{k_2+k_3}(a-x)\,(b-x) \qquad (12-119)$$

introducînd această valoare a lui y în (12—117) se obține:

$$v=\frac{dx}{dt}=\frac{dz}{dt}=\frac{k_1}{k_2+k_3}k_3(a-x)\,(b-x) \qquad (12-120)$$

Deoarece viteza de transformare a produselor intermediare este nulă, între viteza de consum a substanțelor inițiale și cea de formare a celor finale există o relație foarte simplă și mersul cinetic al reacției poate fi descris cu ajutorul unei singure variabile, a lui x.

12.4. Dependența constantei de viteză de diferiți factori fizici

Constanta de viteză depinde de o serie de factori, cum sînt temperatura, presiunea, prezența unor catalizatori și proprietățile mediului de reacție (constanta dielectrică, forța ionică, pH, viscozitate etc.), încît se poate scrie:

$$k=k\,(T,\ P,\ \text{catalizatori, mediu de reacție}\ldots\ldots) \qquad (12-121)$$

Cercetarea experimentală a dependenței lui k de diferiții factori a dus la stabilirea unor legi empirice, care reușesc să descrie în mod satisfăcător dependența lui k, de temperatură, forță ionică, constanta dielectrică sau catalizatori, cu toate că nu s-a putut elabora încă o teorie generală, care să redea în ansamblu influența tuturor factorilor.

Scanned with OKEN Scanner

12.4.1. Influența temperaturii asupra vitezei de reacție

Deja primele cercetări de cinetică chimică au arătat că ridicarea temperaturii mărește în mod considerabil viteza de reacție. În general o creștere a temperaturii cu 10° dublează aproximativ viteza de reacție.

Svante Arrhenius a găsit în 1889 o relație empirică care exprimă dependența constantei de viteză de temperatură:

$$\lg k = \lg A - \frac{B}{T} \qquad (12-122)$$

în care A și B sînt constante empirice.

Dacă se reprezintă grafic această ecuație în coordonate $\lg k$ și $1/T$ se obține o dreaptă cu panta $-B$ și ordonata la origine $\lg A$, după cum se poate vedea din figura 12-8.

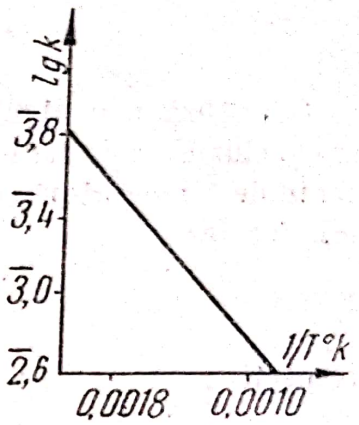


Fig. 12-8. Reprezentarea grafică a lui lg k în funcție de 1/T°K.

Întrucît această ecuație empirică a lui Svante Arrhenius este bine verificată de experiență, s-a pus problema de a găsi o interpretare teoretică, care să permită aflarea prin calcul a constantelor A și B.

În prima încercare de a da ecuației lui Arrhenius o interpretare teoretică s-a pornit de la asemănarea ei cu izobara de reacție a lui van't Hoff (7—51), care redă variația constantei de echilibru cu temperatura. Se derivează ecuația lui Arrhenius în raport cu temperatura și se compară cu ecuația (7—51):

$$\frac{d\ln k}{dT} = \frac{B}{T^2} \qquad (12-123)$$

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (7-51)$$

Deoarece constanta de echilibru K nu este altceva decît raportul celor două constante de viteză, a reacției directe și a celei opuse, ecuația (7—51) se mai poate scrie și astfel:

$$\frac{d\ln k_1}{dT} = \frac{H_1}{RT^2} + I \text{ și } \frac{d\ln k_2}{dT} = \frac{H_2}{RT^2} + I \qquad (12-124)$$

Admițînd că constanta I este zero se obține:

$$\frac{\Delta H}{RT^2} = \frac{H_1}{RT^2} - \frac{H_2}{RT^2} = \frac{E_1 - E_2}{RT^2} \qquad (12-125)$$

Ecuația (12—125) arată că entalpia de reacție reprezintă diferența a două energii, care caracterizează una reacția directă, iar cealaltă reacția opusă. Ținînd cont de aceasta, ecuația (12—124) se poate scrie sub o formă generală:

$$\frac{d\ln k_i}{dT} = \frac{E_i}{RT^2} = \frac{B}{T^2} \qquad (12-126)$$

care prin integrare conduce la expresia:

$$\ln k = A' - \frac{E_t}{RT} \text{ respectiv } \quad k = A' e^{-\frac{E_t}{RT}} \qquad (12-127)$$

O analiză mai atentă a rezultatelor experimentale, l-a condus pe Kassel la concluzia că de fapt constantele din ecuaţia lui Arrhenius nu sînt independente de temperatură, astfel că ecuaţia (12—127) se reformulează mai corect sub forma:

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E}{RT}$$

respectiv:

$$K = A T^m \, e^{-E/RT} \qquad (12-128)$$

Constanta de integrare A, numită şi factor de frecvenţă sau factor preexponenţial, nu depinde de concentraţie şi este aproape independentă de temperatură.

Energia de activare E este necesară pentru a aduce moleculele unui sistem iniţial într-o stare activă, deoarece ele nu reacţionează instantaneu, avînd o anumită inerţie respectiv stabilitate. În figura 12-9 este reprezentat schematic mersul unei reacţii sub aspect energetic. Se vede că în cazul unor reacţii opuse, energia de activare a reacţiei endoterme este mai mare decît cea a celor exoterme, tocmai cu valoarea entalpiei de reacţie ΔH. Energia de activare măsoară bariera de energie care trebuie învinsă, ca reacţia să poată avea loc. Şi mai bine se poate lămuri problema cu ajutorul analogiei hidraulice, reprezentată schematic în figura 12-10. Energia potenţială a apei aflate într-un lac de munte să fie E. Ea se poate elibera însă numai dacă se cheltuieşte energia E' (de activare) pentru a ridica această apă cu ajutorul unor pompe pînă la înălţimea pragului, de unde, curgînd la vale, restituie sub formă de energie cinetică, atît energia potenţială E cît şi cea de activare E'.

Din figura 12-9 se vede totodată că entalpia de reacţie nu este altceva decît diferenţa celor două energii de activare, a reacţiei directe şi a celei opuse.

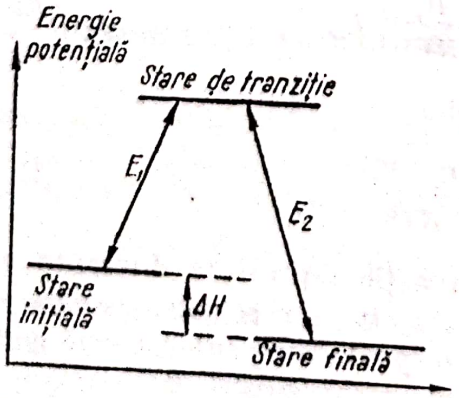


Fig. 12-9. Relaţia dintre căldura de reacţie şi energiile de activare.

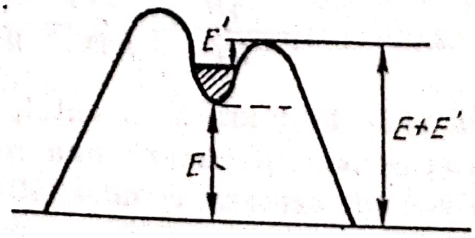


Fig. 12-10. Energia de activare.

12.4.2. Teoria activării prin ciocnire

Încă Arrhenius a observat, că pentru a putea reacționa, moleculele trebuie aduse într-o stare activată. Energia necesară poate fi furnizată fie prin absorbția de fotoni, fie prin ciocniri între molecule. Cea mai simplă teorie, bazîndu-se pe teoria cinetică a gazelor, este cea a ciocnirilor, elaborată pentru reacțiile bimoleculare. Ea permite găsirea factorului preexponențial A, în bună concordanță cu experiența, în cazul multor reacții bimoleculare, dintre molecule simple.

Teoria ciocnirilor calculează constanta de viteză de ordinul 2, pornind de la presupunerea că nu toate ciocnirile dintre molecule sînt eficace și urmate de reacție chimică, ci numai acele ciocniri, care se produc între molecule suficient de bogate în energie, adică între molecule activate.

Numărul de ciocniri pe care le suferă o moleculă în unitatea de timp Z_t, este dat de teoria cinetică a gazelor:

$$Z_t = \sqrt{2}\,\pi\delta^2\bar{u}N \qquad (12-129)$$

Numărul de ciocniri din unitatea de volum, Z, va fi dat de produsul dintre numărul de ciocniri și numărul de molecule N din unitatea de volum, împărțit la 2, întrucît fiecare moleculă care ciocnește este și ea la rîndul ei ciocnită:

$$Z = \frac{Z_t}{2}\cdot N = \frac{\pi\delta^2 N^2\bar{u}}{\sqrt{2}} \qquad (12-130)$$

prin δ s-a notat diametrul unei molecule, iar prin $\bar{u}$ viteza medie a moleculelor.

Pentru a afla numărul de ciocniri eficace Z^* se înmulțește numărul de ciocniri cu un factor de tip Boltzmann:

$$Z^* = Z\cdot e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (12-131)$$

În felul acesta se iau în considerare numai acele ciocniri, care se produc între molecule activate.

Deoarece Z^* nu este altceva decît dN/dt, se poate trece la exprimarea obișnuită a concentrațiilor, făcînd înlocuirile:

$$N = \frac{\mathcal{N}C_A}{1000} \quad \text{respectiv} \quad C_A = 1\,000\,N/\mathcal{N} \qquad (12-132)$$

($\mathcal{N}$ fiind numărul lui Avogadro)

și

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}} \qquad (12-133)$$

cînd se obține:

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{1000}{\mathcal{N}}\frac{dN}{dt} = 2\,\frac{\mathcal{N}\delta^2}{1000}\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}\cdot e^{-E/RT}C_A^2 = kC_A^2 \qquad (12-134)$$

În acest raționament s-a considerat că reacția are loc între molecule de același fel conform schemei:

$$A + A \rightarrow P$$

Scanned with OKEN Scanner

Ca exemplu ar putea fi citată reacţia de disociere a acidului iodhidric:

$$2\,HI \rightleftharpoons H_2 + I_2$$

pentru care se găsesc următoarele valori la temperatura de 556°K:

$$Z = 6{,}5 \cdot 10^{31}\ sec^{-1};\quad Z^* = 2{,}14 \cdot 10^{14}\ sec^{-1};\quad Z^*/Z = 3{,}3 \cdot 10^{-18}$$ şi

$$E = 44{,}3\ Kcal/mol$$

în bună concordanţă cu datele experimentale.

Dacă reacţia are loc între molecule diferite, cu diametrele δ_1 şi δ_2 şi masele moleculare M_1 şi M_2 se obţine printr-un raţionament similar:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{\mathcal{N}(\delta_1+\delta_2)^2}{1000}\sqrt{\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{M_1+M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)}\, e^{-\frac{E}{RT}} C_A \cdot C_B \qquad (12-135)$$

Prin comparaţie şi identificare cu expresia vitezei de reacţie se găseşte pentru constanta de viteză:

$$k = \frac{2\mathcal{N}\delta^2}{1000}\sqrt{\frac{\pi RT}{M}}\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (12-136)$$

şi

$$k = \frac{\mathcal{N}(\delta_1+\delta_2)^2}{1000}\sqrt{\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{M_1+M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)}\, e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (12-137)$$

iar pentru factorul de frecvenţă A:

$$A = \frac{2\mathcal{N}\delta^2}{1000}\sqrt{\frac{\pi RT}{M}} \qquad (12-138)$$

respectiv:

$$A = \frac{\mathcal{N}(\delta_1+\delta_2)^2}{1000}\sqrt{\frac{\pi RT}{2}\left(\frac{M_1+M_2}{M_1 \cdot M_2}\right)} \qquad (12-139)$$

Teoria ciocnirilor oferă în general rezultate în bună concordanţă cu experienţa, pentru reacţiile bimoleculare simple în fază gazoasă. Întrucît s-au făcut însă unele ipoteze simplificatoare şi anume că moleculele sînt sferice şi practic toată energia se înmagazinează numai sub formă de energie de translaţie a moleculelor, în cazul unor molecule mai complicate, la care pot interveni şi gradele de libertate de rotaţie şi de vibraţie, precum şi variaţii ale entropiei, s-a introdus un factor steric P, în expresia lui k, care este în general subunitar, avînd însă un caracter semiempiric. El are valori cuprinse între 1 şi 10^{-8}. În consecinţă se va obţine pentru k:

$$k = PZe^{-E/RT} \qquad (12-140)$$

12.4.3. Teoria vitezelor absolute de reacţie (complex activat)

Cu toate că teoria cinetică a ciocnirilor este în esenţă corectă, ea nu poate explica constanta de viteză a reacţiilor la care participă molecule mai complicate. Nici introducerea factorului steric P nu ameliorează în suficientă măsură concordanţa dintre teorie şi experienţă.

Scanned with OKEN Scanner

Suplimentar, teoria nu oferă nici o posibilitate de calcul a energiei de activare.

Din aceste motive s-a făcut încercarea de a aborda problema din alt punct de vedere.

Aceste încercări, începute de P o l á n y i au fost dezvoltate de E y r i n g şi au dus la teoria complexului activat numită şi teoria vitezelor absolute de reacţie. Ideea de bază a acestei teorii o constituie ipoteza formării intermediare a unei combinaţii, respectiv a unei stări tranzitorii nestabile, în cursul oricărei reacţii elementare. Această stare intermediară, numită complex activat are proprietăţile unei molecule obişnuite, fiind însă mai bogată în energie decît moleculele din care provine. Totodată una din vibraţiile moleculei şi anume cea a legăturii care urmează să se rupă pentru a duce la produşi de reacţie, se transformă într-un grad de libertate de translaţie.

Complexul activat are o structură determinabilă prin calcul, în baza criteriului energiei potenţiale minime.

Calea cea mai simplă de a arăta mecanismul formării complexului activat, o constituie analiza reacţiei dintre un atom şi o moleculă biatomică:

$$A+BC \rightarrow AB+C \qquad (12-141)$$

Procesul are loc prin apropierea lui A de BC, urmată de îndepărtarea treptată a lui C. La un moment dat va exista o legătură slabă între toţi 3 atomii:

$$A--B--C \qquad (12-142)$$

În această situaţie, sistemul este mai bogat în energie, atît faţă de substanţele iniţiale cît şi de cele finale. În comparaţie însă cu o disociere prealabilă a moleculei BC, starea aceasta a complexului critic corespunde cu o energie mult mai joasă, întrucît cei doi atomi marginali A şi C exercită o respingere unul faţă de celălalt. Din cauza acestei respingeri, complexul critic corespunde în mod necesar unei structuri liniare.

Un exemplu pentru o astfel de reacţie o reprezintă transformarea de para hidrogen în orto hidrogen după schema:

$$H+H_{2(p)} \rightleftharpoons H_{2(o)}+H$$

Pentru această reacţie, L o n d o n a dedus din considerente de mecanică cuantică, o ecuaţie, prin rezolvarea căreia prin procedee de aproximaţie se pot afla energiile potenţiale pentru toate distanţele dintre atomii A, B şi C. În figura 12-11 este redat rezultatul calculului, fiind trecute în ordonată distanţele interatomice $B-C$ şi în abscisă $A-B$. Energia potenţială este redată prin protecţie în plan, sub forma unor curbe de nivel, ca la hărţile topografice, pentru a nu recurge la o reprezentare tridimensională.

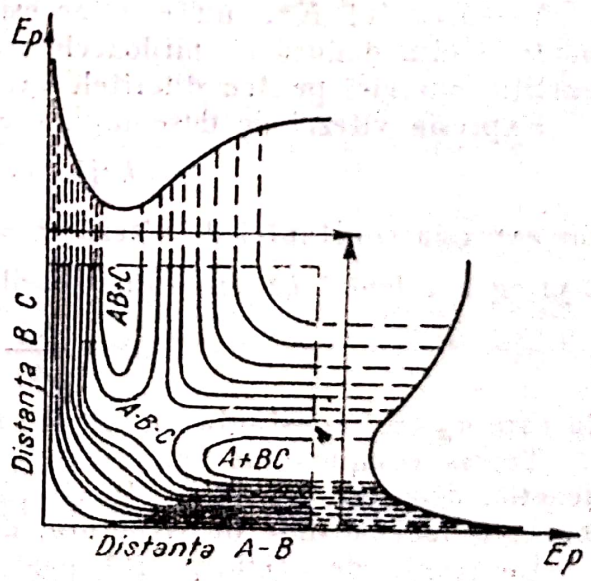


Fig. 12-11. Curbele energiei potenţiale E_p în funcţie de distanţa interatomică AB (sus) şi BC (dreapta); La mijloc este redată proiecţia curbelor de nivel.

Scanned with OKEN Scanner

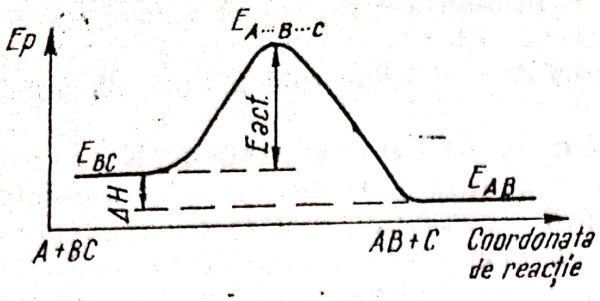


Fig. 12-12. Variația energiei potențiale în cursul reacției.

Cît timp atomul A se găsește la o distanță mai mare de molecula BC, energia potențială a sistemului depinde numai de distanța $B-C$. Această dependență este exprimată de curba energiei potențiale a moleculei BC, atașată în partea dreaptă a figurii, răsucită cu 90° spre dreapta.

În mod analog s-a atașat în partea superioară a figurii, curba energiei potențiale a moleculei AB.

Suprafața energiei potențiale prezintă două gropi sau văi, separate între ele printr-o șa sau trecătoare. În cele două gropi se găsesc reactanții inițiali respectiv produșii de reacție, iar șaua corespunde cu starea de tranziție sau complexul activat. Valoarea energiei potențiale din șa ne indică totodată și energia de activare a reacției respective. Linia punctată care unește punctele cu energia potențială minimă și care trece peste șa se numește coordonata de reacție. În figura 12-12 este reprezentată schematic coordonata de reacție.

Din succesiunea de procese, formarea complexului activat și descompunerea lui, cu formarea produșilor de reacție, etapa lentă o constituie descompunerea, pentru starea de tranziție stabilindu-se o stare de echilibru în raport cu substanțele inițiale. Astfel întregul proces poate fi tratat ca o reacție cu preechilibru:

$$A+BC \rightleftharpoons X^* \rightarrow AB+C \qquad (12-143)$$

Dacă notăm cu K constanta de formare a complexului activat, concentrația lui de echilibru va fi:

$$[X^*]=K^*[A][BC] \qquad (12-144)$$

Valoarea lui K^*, nu este accesibilă măsurătorilor experimentale, ea poate fi însă dedusă cu mijloacele mecanicii statistice, dacă se cunoaște repartiția energiei pentru diferitele grade de libertate.

Expresia vitezei de descompunere a complexului activat va fi

$$v=k^*[X^*]=k^*K^*[A][BC] \qquad (12-145)$$

iar expresia constantei de viteză: $k=k^*K^*$ (12—146)

Eyring a calculat k^* din suma stărilor găsind valoarea universală:

$$k^*=\frac{RT}{\mathfrak{N}h}=\frac{k_BT}{h} \qquad (12-147)$$

în care k_B este constanta lui Boltzmann.

Teoria complexului activat se numește și teoria vitezelor absolute de reacție, deoarece constanta de viteză k, este accesibilă unui calcul absolut, bazat numai pe date de structură, din sumele de stare.

Constanta de echilibru K^* poate fi exprimată prin entalpia liberă de activare (standard):

$$K^*=e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} \qquad (12-148)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă se ține cont de relația termodinamică:

$$\Delta G_0^* = \Delta H_0^* - T\Delta S_0^*$$

se obține pentru constanta de viteză prin înlocuire în (12—146):

$$k = k^* K^* = \varkappa \frac{k_B T}{h} \cdot e^{+\frac{\Delta S_0^*}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}} \qquad (12—149)$$

$\varkappa$ este un factor subunitar, numit coeficient de transmisie, care ține cont de faptul, că concentrația stării de tranziție este puțin mai mică decît cea de echilibru datorită reacției de descompunere în produși.

Comparînd ecuația (12—149) cu cea a lui Arrhenius (12—128) se constată că în ambele ecuații figurează un termen exponențial dependent de temperatură:

$$e^{-\frac{\Delta H_0^*}{RT}} \simeq e^{-\frac{E}{RT}} \qquad (12—150)$$

adică energia de activare E nu este altceva decît entalpia de formare a complexului critic ΔH^*_0. Pentru factorul preexponențial de frecvență A, rezultă prin identificare:

$$A = \varkappa \frac{k_B T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^*}{R}} = ZP \qquad (12—151)$$

Variațiile mari pe care le suferă factorul steric P, le explică teoria termodinamică a complexului activat prin variațiile de entropie pe care le suferă reactanții.

Posibilitatea de a determina entropia de activare pe care o oferă teoria vitezelor absolute, este deosebit de importantă în formarea unei imagini asupra mersului unei reacții. În unele cazuri mai simple, entropiile de activare pot fi evaluate și pe cale teoretică. Astfel, de exemplu la descompunerile monomoleculare, fiind vorba de transformarea unei singure molecule se poate presupune, că structura complexului activat nu va diferi mult de cea a moleculei și deci entropia de activare va fi practic nulă, factorul de frecvență fiind egal cu cel universal:

$$A = \varkappa k_B \cdot T/h \qquad (12—152)$$

În cazul reacțiilor de adiție, complexul activat va avea o structură similară produșilor de reacție și deci entropia de activare va fi practic egală cu cea de reacție.

12.4.4. Influența mediului de reacție și a factorilor fizici

Întrucît constanta de formare K^* a complexului activat, este o constantă termodinamică, concluziile deduse din teoria stării de tranziție sînt riguros valabile, doar pentru cazul sistemelor ideale. În cazul general al sistemelor neideale, va trebui să se opereze cu activități în locul concentrațiilor, res-

Scanned with OKEN Scanner

pectiv să se înmulţească concentraţiile cu factorii de activitate respectivi, cînd rezultă pentru concentraţia complexului activat expresia:

$$[X^*]=K^*[A][BC]\cdot\frac{f_A\cdot f_{BC}}{f_{X^*}}=\Gamma K^*[A][BC] \qquad (12-153)$$

în care: $\Gamma=f_A\cdot f_{BC}/f_{X^*}$ reprezintă aşa-numitul factor cinetic de activitate. Expresia constantei de viteză devine:

$$k=\varkappa\frac{k_BT}{h}\cdot K^*\Gamma \qquad (12-154)$$

În discuţia influenţei diverşilor factori asupra constantei de viteză, poate fi omis factorul de transmisie $\varkappa$, ca şi factorul universal de frecvenţă $k_B\cdot T/h$, rămînînd constanta de formare a complexului activat K^* şi factorul cinetic de activitate Γ, care pot fi studiaţi separat.

12.4.4.1. *Influenţa presiunii*

La concentraţii nu prea mari, factorii de activitate sînt practic independenţi de presiune, astfel încît presiunea va influenţa doar constanta K^*. Ţinînd cont de relaţia (7—61) din capitolul (7.5.2) se obţine prin logaritmare şi derivare în raport cu presiunea:

$$\frac{d\ln k}{dP}\approx\frac{d\ln K^*}{dP}=\frac{-\Delta n}{P}=-\frac{\Delta V^*}{RT} \qquad (12-155)$$

Prin ΔV^* s-a notat diferenţa dintre volumul molar parţial al complexului activat şi cel al reactanţilor. Dacă se produc interacţiuni puternice între solvent şi reactanţi, respectiv complexul activat, trebuie ţinut cont şi de variaţia de volum a solventului. Astfel de variaţii pot apărea în reacţiile ionice care au loc cu schimbarea sarcinii electrice, la formarea stării de tranziţie.

Dacă se integrează ecuaţia (12—155) şi se reprezintă grafic rezultă o relaţie liniară între $\lg k$ şi P:

$$\lg k=\lg k_0-P\cdot\frac{\Delta V^*}{RT}0{,}4345 \qquad (12-156)$$

care permite determinarea variaţiei de volum ΔV^*. Cum pe de altă parte volumele molare parţiale ale reactanţilor sînt accesibile se poate afla volumul molar parţial al complexului activat.

Efectele presiunii nu sînt mari şi în cazul reacţiilor neionice se manifestă numai la presiuni de ordinul miilor de atmosfere.

În cazul reacţiilor monomoleculare, creşterea de presiune va avea o influenţă negativă, deoarece volumul complexului activat trebuie să crească, prin alungirea legăturii care urmează să se rupă.

În cazul reacţiilor bimoleculare, cînd formarea complexului activat se produce cu contracţie de volum, creşterea presiunii măreşte viteza de reacţie. Dacă totodată are loc o schimbare a sarcinii electrice, predomină efectul de electrostricţiune şi anume atunci cînd apar sarcini noi, creşterea de presiune măreşte viteza de reacţie, iar la dispariţia de sarcini electrice o micşorează.

Scanned with OKEN Scanner

12.4.4.2. *Influența mediului de reacție*

Pentru reacțiile în soluții diluate de neelectroliți, se poate considera factorul cinetic de activitate Γ egal cu unu, astfel că influența solventului se va manifesta tot prin intermediul constantei de formare a complexului activat K^*. În lipsa interacțiunii dintre solvent și reactanți, prezența solventului se va manifesta doar printr-o reducere a volumului care stă la dispoziția reactanților ceea ce corespunde de fapt cu o creștere de presiune, față de aceeași reacție în faza gazoasă.

Dacă se produc interacțiuni mai puternice între solvent și reactanți, factorul cinetic Γ va fi diferit de unu și constanta de formare a complexului activat K^* va fi mult diferită de cea în fază gazoasă.

La înlocuirea unui solvent cu altul, se constată deseori o modificare a vitezei de reacție. Astfel solvenții polari, favorizează reacțiile care duc la produși polari, pe cînd solvenții nepolari favorizează formarea produșilor nepolari. Reacțiile în care nu se modifică polaritatea substanțelor, practic nu sînt influențate de schimbarea solventului.

În cazul reacțiilor în soluții de electroliți, coeficientul de activitate este puternic influențat de forța ionică a mediului. Forța de atracție sau respingere dintre ioni, poate fi calculată în baza legii lui Coulomb:

$$F=\frac{Z_1\cdot Z_2e^2}{4\pi\varepsilon r^2} \qquad (12-157)$$

în care ε este constanta dielectrică a solventului. Cînd complexul activat se formează din ioni de același semn, forța de respingere, scade odată cu creșterea constantei dielectrice. În cazul reacțiilor dintre ioni cu semn opus, atracția ionilor pentru a forma complexul activat va fi cu atît mai mare, cu cît ε va fi mai mic și în consecință reacțiile dintre ionii de semn opus vor fi favorizate de scăderea constantei dielectrice.

Influența forței ionice se manifestă prin așa-numitul efect salin. În cazul unor soluții diluate, cînd poate fi considerată valabilă aproximația lui D e b y e-H ü c k e l, factorul cinetic de activitate devine:

$$\lg\Gamma=2Z_A\cdot Z_B\cdot A\sqrt{J} \qquad (12-158)$$

iar pentru constanta de viteză rezultă expresia:

$$\lg k=\lg k_{(J=0)}+2A\cdot Z_A\cdot Z_B\sqrt{J} \qquad (12-159)$$

Dacă se reprezintă grafic $\lg k$ în funcție de $\sqrt{J}$, se obține o dreaptă din a cărei pantă, se poate calcula produsul $Z_A\cdot Z_B$. La temperatura camerei A are pentru soluțiile diluate valoarea de $A\approx0{,}51$ și deci $2A\simeq1$, astfel că panta dreptei este dată chiar de produsul $Z_A\cdot Z_B$ după cum se poate vedea din figura 12-13 pentru următoarele exemple:

a) $CH_2BrCOO^-+S_2O_3^{2-}\rightarrow CH_2S_2O_3COO^-+Br^-$

$Z_A\cdot Z_B=2$

b) $NO_2{=}N{-}COOC_2H_5^-+OH^-\rightarrow N_2O+CO_3^{2-}+C_2H_5OH$

$Z_A\cdot Z_B=1$

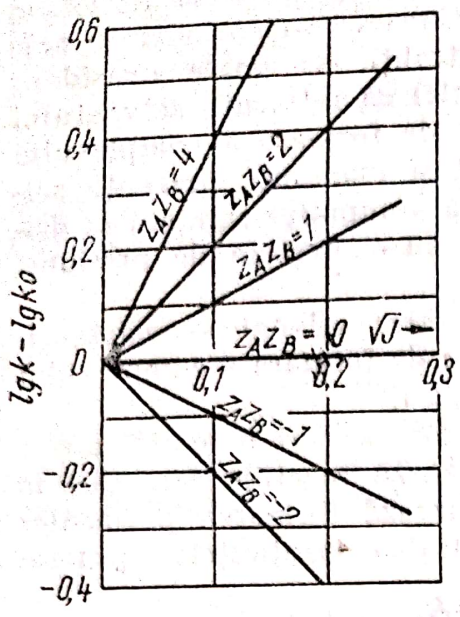


Fig. 12-13. Influența forței ionice asupra vitezei de reacție.

c) $H_2O_2+2H^++2I^-\rightarrow 2\,H_2O+I_2$

$$Z_A\cdot Z_B=-1$$

d) $[Co(NH_3)_5Br]^{2+}+OH^-\rightarrow[Co(NH_3)_5OH]^{2+}+Br^-$

$$Z_A\cdot Z_B=-2.$$

Așa cum cere expresia constantei de viteză, viteza de reacție crește cu forța ionică pentru $Z_A\cdot Z_B>0$, adică pentru cazul reacțiilor între ionii de același semn și scade odată cu forța ionică pentru $Z_A\cdot Z_B<0$, adică a reacțiilor dintre ionii de semn opus.

Din păcate, lucrurile se complică deseori prin faptul că în soluție există numeroase alte echilibre ionice, care sînt influențate și ele de tăria ionică, ceea ce face ca în realitate să se măsoare de obicei un efect salin global.

Mediul de reacție mai poate influența viteza de reacție și prin alte proprietăți fizice, cum ar fi de exemplu viscozitatea. Astfel adăugînd gelatină la soluția în care are loc reacția dintre amoniac și clor, reacția se va desfășura mai lent și se poate opri la etapa a doua. În lipsa gelatinei reacția decurge complet pînă la etapa a treia:

1) $NH_3+Cl_2\rightarrow HCl+NH_2Cl$
2) $NH_2Cl+2\,NH_3\rightarrow H_2N-NH_2+NH_4Cl$
3) $H_2N-NH_2+2\,NH_2Cl\rightarrow 2\,NH_4Cl+N_2$

Această diminuare a vitezei de reacție la adaos de gelatină are importanță industrială, permițînd obținerea hidrazinei.

12.5. Metode experimentale de cercetare a cineticii reacțiilor

O reacție se consideră cunoscută din punct de vedere cinetic dacă se cunosc ordinele de reacție și constantele de viteză ale etapelor ei. Pentru a ști care din etape sînt reacții elementare, trebuie identificate combinațiile intermediare, lucru ușor de realizat în cazul intermediarilor stabili, dar foarte greu în cazul intermediarilor activi, nestabili.

Determinarea ordinului și a constantei de viteză implică în general următoarele etape:

— declanșarea reacției,
— determinarea concentrațiilor,
— determinarea exactă a timpului la care se referă concentrația măsurată.

12.5.1. Declanșarea reacției

O reacție pornește din clipa în care se pun în contact reactanții. Aceasta înseamnă că cel puțin un reactant trebuie adus în condiții de reacție, putîndu-se modifica concentrația pînă la valoarea inițială care figurează în ecuațiile

Scanned with OKEN Scanner

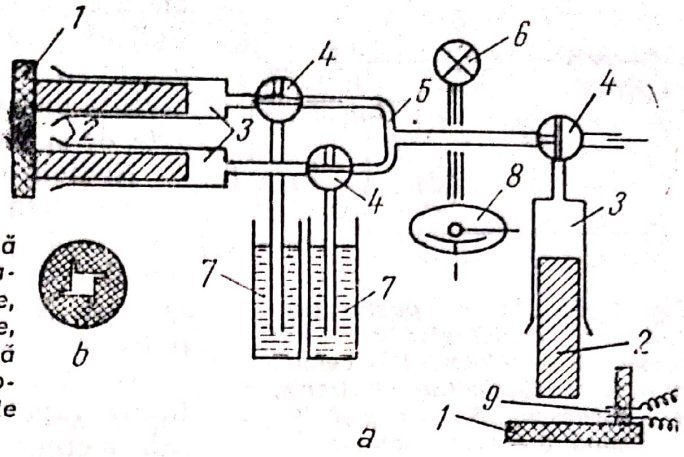


Fig. 12-14. Aparat de curgere oprită (a) şi secţiune printr-o cameră de amestecare (b); 1 – blocuri metalice, 2 – pistoane, 3 – seringi, 4 – robinete, 5 – cameră de amestecare, 6 – sursă de lumină, 7 – vase cu soluţii, 8 – fotomultiplicator electronic, 9 – contacte de releu.

cinetice. Această operaţie precede în toate cazurile reacţia propriu-zisă, este însă necesar, ca procesul de punere în contact al reactanţilor să aibă o viteză mult mai mare decît reacţia propriu-zisă.

În cazul reacţiilor nu prea rapide, declanşarea se poate realiza prin amestecarea reactanţilor, turnînd fie o soluţie în alta, fie admiţînd un gaz, în amestecul celorlalte gaze.

Amestecări mai rapide se pot realiza cu seringi, respectiv folosind camere de amestecare speciale, de tipul celei din figura 12-14, în care se introduc reactanţii sub presiune prin orificii dispuse radial, iar analiza se face prin urmărirea unei anumite proprietăţi fizice (absorbţia luminii, indicele de refracţie, temperatura etc.). După varianta curgerii oprite se stopează brusc scurgerea printr-un releu electric. Cu aceste tehnici timpul de amestecare poate fi redus pînă la ordinul milisecundelor, ceea ce permite urmărirea unor reacţii cu timpi de înjumătăţire de ordinul sutimilor de secundă, inaccesibile cu metodele uzuale.

O altă cale de punere în contact a reactanţilor, este generarea unui reactant în interiorul sistemului. Această generare omogenă se poate realiza prin fotoliză sau radioliză, procedee care permit generarea cu durate de ordinul sutelor de microsecunde.

Fotoliza fulger a fost introdusă de către Norrish şi Porter şi constă în iluminarea cu o lampă fulger (bliţ) a amestecului de cercetat, care conţine cel puţin un component capabil prin iradiere să genereze particule active, declanşîndu-se astfel reacţia (de regulă se generează atomi liberi sau radicali). În figura 12-15 este redată schema unei astfel de instalaţii. Un condensator încărcat la cîţiva zeci de kV, se descarcă printr-o lampă cu Xenon, cînd se iluminează amestecul aflat în tub. Analiza se face spectrofotometric, ilu-

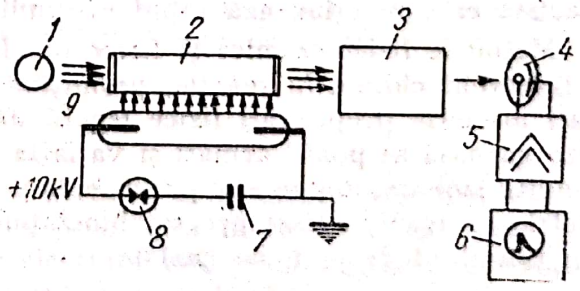


Fig. 12-15. Instalaţie de fotoliză fulger: 1 – sursă de lumină, 2 – tub de reacţie, 3 – monocromator, 4 – fotomultiplicator electronic, 5 – amplificator, 6 – osciloscop, 7 – condensator, 8 – declanşator, 9 – tub de descărcare.

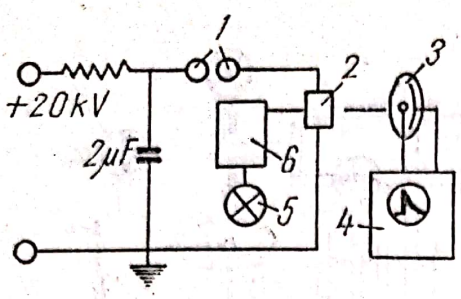


Fig. 12-16. Aparat pentru perturbarea echilibrelor prin salt termic: 1 – eclator, 2 – celulă, 3 – fotomultiplicator electronic, 4 – osciloscop, 5 – sursă de lumină, 6 – monicromator.

minînd cu o sursă şi folosind un fotomultiplicator ca receptor de radiaţie, conectat printr-un amplificator la un osciloscop. Cu această metodă s-au putut pune în evidenţă sute de specii de radicali liberi.

Radioliza pulsantă reprezintă un alt mod de a genera radicali liberi şi constă într-o iradiere de scurtă durată (un impuls) a sistemului de cercetat, cu un fascicul intens de raze X, γ sau ultrasunete. Durata impulsului este de ordinul microsecundelor.

O altă cale pentru studiul reacţiilor foarte rapide, este perturbarea echilibrelor sau metoda saltului de parametru, introdusă de E i g e n în 1954. Ea se aplică sistemelor în echilibru şi constă în îndepărtarea bruscă de condiţiile de echilibru, urmărindu-se apoi modul cum se restabileşte echilibrul.

Dintre parametrii care pot fi modificaţi brusc: temperatura, presiunea sau cîmpul electric, cea mai largă aplicabilitate şi-a găsit metoda saltului termic. Creşterea bruscă de temperatură se asigură fie prin efect J o u l e sau prin microunde de la un clistron. În figura 12-16 este redată schema unei instalaţii de salt termic pe baza efectului J o u l e. În celula 2 se află soluţia de studiat, la care s-a adăugat un electrolit indiferent pentru a asigura conductibilitatea electrică. Prin electrozii eclatorului 1 se descarcă un condensator de 2—3 μF, încărcat în prealabil la o tensiune de 20—30 kV. Analiza se face spectrofotometric. Salturile de temperatură care se realizează sînt de ~10° în cîteva microsecunde.

12.5.2. Determinarea concentraţiei şi a timpului

După declanşarea reacţiei, trebuie urmărită variaţia de concentraţie în funcţie de timp, în care scop se pot folosi atît metode chimice, cît şi metode fizice.

Metodele chimice de determinare a concentraţiilor se pot aplica în cazul reacţiilor mai lente. Pentru a putea determina timpul la care se referă concentraţia cu o precizie de 1%, este necesar ca durata de analiză să nu depăşească 1% din timpul de înjumătăţire al reacţiei respective.

Reacţiile mai rapide, cu timpi de înjumătăţire de ordinul minutelor, trebuie mai întîi stopate, fie prin răcire bruscă (îngheţare) sau diluare cu un volum mare de apă rece, fie prin blocare chimică, cînd se introduce un reactiv, care reacţionează rapid cu unul dintre reactanţi.

Metodele fizico-chimice şi fizice prezintă avantajul, că se pot folosi fără a interveni chimic în reacţie, permiţînd totodată o înregistrare continuă a unei anumite proprietăţi fizice legată de concentraţie. Astfel la reacţiile în faza gazoasă se poate urmări şi variaţia presiunii totale, dacă se lucrează în condiţii izobare, din care se pot calcula presiunile parţiale, cunoscînd stoechiometria de reacţie. Este necesar bineînţeles ca în decursul reacţiei să varieze Δn (numărul de moli de gaz).

Scanned with OKEN Scanner

Alte proprietăți fizice care pot fi folosite sînt: conductibilitatea electrică, rotirea planului luminii polarizate (în cazul substanțelor optic active), extincția în cazul determinărilor spectrofotometrice, variația potențialelor de electrod etc.

Dintre toate aceste metode, cea mai general aplicabilă este cea spectrofotometrică, care prezintă totodată și timpii de răspuns cei mai scurți, de ordinul microsecundelor, dacă se lucrează cu fotomultiplicatori și osciloscop catodic.

Măsurarea timpului se face în cazul reacțiilor mai lente prin metode convenționale, cu ceasul sau cronometrul. La reacțiile mai rapide, este necesară înregistrarea directă în funcție de timp a mărimii fizice care variază odată cu concentrația, înlocuind coordonata timp cu cea de lungime, iar la reacțiile ultrarapide trebuie folosit osciloscopul.

12.6. Mecanisme de reacție

Problema mecanismelor de reacție, care prezintă importanță atît pentru chimia anorganică cît și cea organică, constituie unul din țelurile principale ale cercetării cinetice ale unei reacții.

Întrucît domeniul mecanismelor de reacții este extrem de vast, se vor aminti doar unele aspecte mai importante, cum sînt reacțiile de adiție, de substituție și de oxidoreducere.

După altă clasificare se pot deosebi reacții în care se rup sau se formează legături covalente și reacții cu transfer de electroni.

12.6.1. Mecanismul reacțiilor în care se rup legături covalente

Aceste reacții pot fi grupate la rîndul lor în reacții homolitice și reacții heterolitice. Se consideră o reacție homolitică dacă prin ruperea legăturii covalente rezultă atomi sau radicali liberi și heterolitică dacă se formează ioni sau molecule cu perechi de electroni neparticipanți. Reacțiile homolitice au loc în fază gazoasă sau în solvenți nepolari, iar reacțiile heterolitice în solvenții polari. Energia de disociere a unei legături covalente în ioni de sarcini opuse, este mai mică decît cea de disociere în radicali liberi. Din această cauză radicalii liberi sînt mai bogați în energie și foarte activi.

În ceea ce privește reacțiile de substituție, se pot distinge în principiu două tipuri și anume substituțiile nucleofile și cele electrofile.

Fie pentru exemplificare R un radical și A și B atomi sau grupe de atomi, atunci cele două tipuri de substituție se pot schematiza astfel:

$$a)\ B: + R-A \rightarrow R-B + A:$$

$$b)\ B + R-A \rightarrow R-B + A$$

În primul caz, reactantul B: cu o pereche de electroni neparticipantă, manifestă afinitate pentru nucleul unui atom sărac în electroni, iar legătura R—A se rupe, eliberînd pe A cu toți electronii săi, stabilindu-se o nouă legătură R—B. În al doilea caz, reactantul B sărac în electroni, are afinitate

Scanned with OKEN Scanner

pentru o pereche de electroni și prin stabilirea legăturii R—B se eliberează A, tot sărac în electroni.

Rolul de substituent nucleofil îl pot juca ionii halogenilor, ionii RO^- (alcoolat, fenolat) și anionii diverșilor acizi organici și anorganici.

Rolul de substituent electrofil îl joacă de obicei cationii metalelor alcaline și alcalinoferoase, ionii de amoniu, carbocationii etc.

Substituțiile nucleofile pot să se desfășoare după o cinetică de ordinul 1, cînd numai unul din reactanți determină viteza de reacție (notate prescurtat *SN* 1), sau după ordinul II (prescurtat *SN* 2) conform schemelor *c* și *d*:

$$\text{c)}\ R{-}A \rightarrow R^+ + A^- \quad \text{(lentă)}$$

$$R^+ + B: \rightarrow R{-}B \quad \text{(rapidă)}$$

$$\text{d)}\ B: + R{-}A \rightarrow [B{-}R{-}A]^* \rightarrow R{-}B + A:$$

În primul caz substituția *SN* 1 decurge în două etape dintre care prima de disociere a moleculei R—A este lentă. În al doilea caz, substituția *SN* 2 se produce într-o singură etapă bimoleculară și are ordinul 2, care poate însă degenera la ordinul 1, dacă unul din reactanți este prezent în exces mare.

Drept exemplu de reacție de substituție nucleofilă se poate cita hidroliza alcalină a derivaților halogenați:

$$R{-}Cl + OH^- \rightarrow R{-}OH + Cl^-$$

Pentru a putea face distincția între cele două mecanisme *SN* 1 și *SN* 2, trebuie urmărită influența reactantului asupra vitezei de reacție. În figura 12-17 s-a reprezentat grafic viteza de substituție în halogenuri de alchil prin substituenți de electronegativitate crescîndă. Se observă că viteza de substituție scade odată cu creșterea electronegativității pînă la o anumită valoare a electronegativității și rămîne apoi constantă. Caracterul nucleofil al unui reactant este cu atît mai mare cu cît electronegativitatea lui este mai mică, astfel încît este de așteptat că viteza substituțiilor *SN* 2 să depindă de electronegativitate, iar cea a celor *SN* 1 să nu depindă. Din această cauză în cazul substituenților foarte nucleofili, atacul *SN* 2 va fi mai rapid, decît disocierea heterolitică $R{-}A \rightarrow R^+ + A^-$. Pe măsură ce crește electronegativitatea substituentului B^-, scade activitatea lui nucleofilă, ca și viteza atacului *SN* 2 și se va produce heteroliza după mecanismul *SN* 1. Deoarece viteza nu mai variază, mecanismul rămîne același (*SN* 1) independent de natura reactantului.

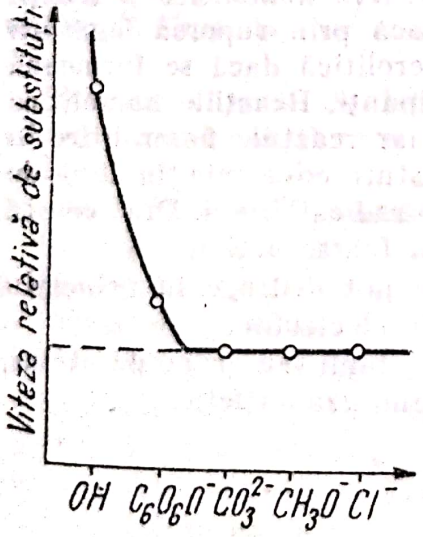


Fig. 12-17. Dependența vitezei de substituție a halogenului în halogenurile de alchil în funcție de electronegativitatea reactantului.

12.6.2. Mecanismul reacţiilor redox

Reacţiile de oxidoreducere sau cu transport de electroni sînt procese în care se produce schimbarea stării de oxidaţie a elementelor participante la reacţie. Ele afectează nu numai structura moleculei ci şi pe cea a atomilor. Oxidarea reprezintă o pierdere de electroni, iar reducerea un cîştig de electroni.

În fază omogenă cele două procese se produc simultan întrucît electronul liber nu poate exista liber un timp mai îndelungat decît cel necesar tranziţiei de la un atom la altul. Doar în procesul de electroliză cele două procese sînt izolate spaţial şi se pot studia separat.

După numărul electronilor care se schimbă într-un act elementar se deosebesc reacţii mono- şi bielectronice. De exemplu reacţiile:

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe^{2+}$$

$$Co^{3+} + Cr^{2+} \rightarrow Co^{2+} + Cr^{3+}$$

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightarrow Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

sînt reacţii cu transfer monoelectronic, pe cînd reacţiile:

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Cu + Zn^{2+}$$

$$Sn^{2+} + H_2O_2 + 2\,H^{+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,H_2O$$

constituie exemple de transfer bielectronic.

În exemplele citate, ambii parteneri au schimbat acelaşi număr de electroni. Astfel de reacţii se numesc complementare. Există şi procese necomplementare, în care reactanţii schimbă un număr diferit de electroni cum ar fi de exemplu reacţia:

$$Sn^{2+} + 2\,Fe^{3+} \rightarrow Sn^{4+} + 2\,Fe^{2+}$$

În general însă cunoaşterea numărului de electroni care se schimbă în procesul elementar, nu este totuşi suficientă pentru descifrarea mecanismului. Trebuie aflat drumul pe care îl parcurge electronul de la reducător la oxidant şi care este structura stării de tranziţie.

Studiul reacţiilor redox a dus la descoperirea a trei mecanisme de transfer mai importante:

— transferul electronilor prin suprapunerea orbitalilor,
— transferul prin sfera exterioară de liganzi (sau de solvatare),
— transferul prin sfera interioară de liganzi (punte de ligand).

Cele trei mecanisme sînt influenţate în mod diferit de diverşi factori fizici şi structurali. Dintre aceşti factori prezintă o importanţă deosebită structura sferei de liganzi şi starea de spin a ionilor.

Influenţa structurii învelişului de liganzi se manifestă prin faptul că schimbarea stării de oxidaţie implică de multe ori şi o rearanjare a sferei de liganzi. Conform principiului lui Frank şi Condon (vezi cap. 4.5.3) tranziţia electronică se produce mult mai rapid decît vibraţia atomilor, astfel că structura combinaţiei nu este schimbată. Dacă distanţele interatomice ale liganzilor în cele două trepte de oxidaţie, diferă mult, transferul se poate produce doar cînd cele două configuraţii se apropie, fiind necesară o energie de activare suplimentară şi reacţia va fi lentă. Dacă configuraţiile

Scanned with OKEN Scanner

sînt asemănătoare și distanțele interatomice ale liganzilor vor fi practic aceleași, reacția de transfer va fi foarte rapidă. Un exemplu pentru primul caz îl constituie oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+} din hexaacvocomplecșii fierului. Distanța $Fe^{2+}-O$ este de 2,21 Å iar cea de $Fe^{3+}-O$ de 2,05 Å. Pentru a aduce ambii ioni într-o stare de vibrație intermediară, corespunzător unei distanțe medii Fe—O de 2,12 Å s-a calculat o energie de activare de ≈ 15 kcal în bună concordanță cu cea determinată experimental. Reacția decurge lent datorită rearanjării sferei de liganzi. În schimb în cazul hexacianocomplecșilor fierului, distanța Fe—C este practic aceeași pentru ambii ioni: $/Fe(CN)_6/^{4-}$ și $/Fe(CN)_6/^{3-}$ și reacția de transfer se produce rapid.

Influența stării de spin rezidă în faptul că mecanica cuantică cere, ca în cazul unui transfer electronic cele două nivele de energie să aibă același spin total, deci aceeași multiplicitate. Dacă odată cu transferul se schimbă și starea de spin, transferul este de fapt interzis și necesită pentru a avea loc, o energie de activare foarte mare. Astfel de exemplu aminocomplecșii cobaltului II și III schimbă foarte lent electronul, deoarece Co(III) are spinii împerecheați iar Co(II) are trei spini paraleli. Pentru ca transferul să se producă trebuie ca unul din cei doi ioni să treacă în stare excitată.

În cazul complecșilor inerți la substituție, transferul de electroni se produce prin sfera exterioară de liganzi, care funcționează de fapt ca un fel de barieră de potențial. Bariera aceasta poate fi însă străpunsă printr-un efect tunel, facilitat de prezența unor ioni de semn opus în învelișurile celor doi ioni centrali. Drept exemplu se poate cita reacția de oxidoreducere între ionii manganului (VII și VI):

$$\overset{*}{Mn}O_4^- + MnO_4^{2-} \rightleftharpoons MnO_4^- + \overset{*}{Mn}O_4^{2-}$$

prin asterisc s-au notat izotopii radioactivi (atomi marcați).

La transferul prin sfera interioară, transmiterea electronului se realizează prin conducția unui ligand comun celor doi ioni care participă la reacția redox. Rolul de punte poate fi îndeplinit de liganzi care posedă două perechi de electroni neparticipanți dintre care cu o pereche se leagă de ionul oxidant, iar cu cealaltă pereche de ionul reducător. Liganzii organici bidentați, cu duble legături conjugate, permit transferul de electroni pe distanțe considerabile.

Drept exemplu se poate cita reacția dintre $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ și $[Co(NH_3)_5X]^{2+}$ (în care $X = Cl^-$ sau Br^-), cînd se formează o punte interioară în cadrul complexului activat:

$$[(NH_3)_5Co...X...Cr(H_2O)_5]^{4+}$$

În timp ce ionul de halogen se deplasează de la stînga la dreapta, electronul se deplasează în sens opus, de la reducător la oxidant.

12.7. Reacții în lanț

Reacțiile în care intervin intermediari activi au o importanță deosebită atît teoretică cît și practică. Acești intermediari activi pot fi atomi liberi, molecule activate, ioni, radicali etc. Acești intermediari activi sînt foarte

Scanned with OKEN Scanner

bogați în energie și capabili de a reacționa mai departe, practic fără energie de activare, prin reacții în lanț.

Reacțiile în lanț pot fi simple, cînd numărul centrelor active consumate într-o etapă este egal cu numărul celor produse și cu lanțuri ramificate, cînd numărul centrelor active produse într-o etapă este mai mare decît cel al celor consumate.

Viteza de reacție va depinde atît de factorii care contribuie la generarea intermediarilor activi, cît și de cei care contribuie la consumarea lor. Reacția care duce la formarea intermediarilor activi se numește reacția de inițiere sau de start. Reacțiile care au loc cu regenerarea acestor intermediari poartă numele de reacții de propagare sau continuare, iar cele în care dispar intermediarii activi, de oprire sau de întrerupere a lanțului.

Punerea în evidență a atomilor și radicalilor liberi se poate face pe mai multe căi:

a) Metoda oglinzii metalice se bazează pe faptul că radicalii liberi, reacționează cu metale (Pb sau Ag) depuse sub formă de oglindă foarte subțire pe peretele vasului, cu formarea unor compuși organometalici volatili, care trec în faza gazoasă. Astfel viteza de dispariție a oglinzii metalice reprezintă o măsură pentru concentrația radicalilor liberi.

b) Evidențierea pe cale spectroscopică, prin spectrul caracteristic.

c) Evidențierea prin rezonanță electronică de spin (RES), deoarece radicalii liberi avînd un electron desperecheat vor fi paramagnetici.

d) Introducerea în sistemul care conține radicali liberi, a unui monomer capabil de a da reacții de polimerizare. Prezența radicalilor liberi se manifestă prin inițierea reacției de polimerizare.

Radicalii sau atomii liberi se pot obține prin mai multe metode:

— prin disociere termică (de exemplu a peroxidului de benzoil):

$$C_6H_5-COO-OOC-C_6H_5 \rightarrow C_6H_5COO^{\bullet} + C_6H_5^{\bullet} + CO_2$$

— prin reacția cu metale alcaline:

$$Na + Br_2 \rightarrow NaBr + Br^{\bullet}$$

— prin iradiere cu lumină sau radiații ionizante:

$$H_2 + h\nu \rightarrow 2H^{\bullet}$$

12.7.1. Reacții în lanț simplu

Multe din reacțiile aparent simple se produc de fapt printr-un mecanism de lanț. Astfel de exemplu, HCl și HBr se formează prin reacții în lanț. Date mai noi indică că și formarea HI ar decurge tot în lanț.

Pentru formarea HBr, Bodenstein a stabilit experimental următoarea ecuație pentru viteza de reacție:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{K[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1 + k\,[HBr]/[Br_2]} \qquad (12-160)$$

Cristiansen a propus următorul mecanism pentru reacția de formare a acidului bromhidric:

1) $Br_2 + E \rightarrow 2\,Br$ — reacția de start (endotermă și lentă)

2) $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ } reacții de continuare (endotermă și lentă)

3) $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ } reacții de continuare (exotermă și rapidă)

4) $H + HBr \rightarrow H_2 + Br$ } reacții de oprire (rapidă)

5) $Br + Br \rightarrow Br_2$ } reacții de oprire (rapidă)

(Prin E s-a notat energia.)

Cele cinci reacții sînt caracterizate de constantele de viteză: k_1, k_2, k_3, k_4 și k_5. Acidul bromhidric se formează în reacțiile 2 și 3 și se consumă în reacția 4, încît se poate scrie:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br] + k_3[Br_2][H] - k_4[HBr][H] \qquad (12-161)$$

Aplicînd metoda stării staționare (care consideră concentrația atomilor de Br sau de H constante) se poate calcula concentrația atomilor liberi, din următoarele ecuații:

$$\frac{d[H]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_3[H][Br_2] - k_4[H][HBr] = 0 \qquad (12-162)$$

$$\frac{d[Br]}{dt} = 2k_1[Br_2] + k_4[H][HBr] + k_3[H][Br_2] - k_2[Br][H_2] - 2k_5[Br]^2 = 0 \qquad (12-163)$$

Adunînd ecuațiile (12—162) cu (12—163) se obține:

$$2k_1[Br_2] - 2k_5[Br]^2 = 0$$

respectiv:

$$[Br] = \sqrt{\frac{k_1}{k_5}\,[Br_2]} = \left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2} \qquad (12-164)$$

și înlocuind această valoare în expresia (12—162) rezultă pentru [H]:

$$[H] = \frac{k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[Br_2]^{1/2}[H_2]}{k_3\,[Br_2] + k_4[HBr]} \qquad (12-165)$$

înlocuind în final pe (12—165) și (12—164) în expresia vitezei de reacție (12—161) se obține:

$$\frac{d[HBr]}{dt} = \frac{2k_2k_3\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]\,[Br_2]^{3/2}}{k_3[Br_2] + k_4[HBr]} = \frac{2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}[H_2]\,[Br_2]^{1/2}}{1 + k_4/k_3\,[HBr]/[Br_2]} \qquad (12-166)$$

adică tocmai relația (12—160) amintită la început:

cu $k = 2k_2\left(\frac{k_1}{k_5}\right)^{1/2}$ (12—167) și $k' = k_4/k_3$ (12—168)

La începutul unei reacții de lanț, numărul de intermediari activi este foarte mic, încît probabilitatea ca să se ciocnească între ei și să producă oprirea lanțului este practic nulă. După un număr de cîteva mii de etape, scade concentrația moleculelor neutre și devin probabile și reacțiile de întrerupere. Întreruperea se poate produce și datorită prezenței unor impurități, care reacționează cu intermediarii activi și funcționează ca inhibitori, sau pur și simplu prin ciocniri cu peretele vasului.

Alt exemplu de reacție în lanț îl reprezintă reacția de descompunere termică a acetaldehidei:

$$CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CO$$

Etapa de start o reprezintă un început de disociere în radicali (pe la 500°C):

$$1)\ CH_3CHO \rightarrow CH_3 + CHO$$

Radicalul CHO se descompune mai departe în CO și H, fără să influențeze mersul reacției, activ este numai radicalul CH_3:

$$\left.\begin{aligned} 2)\ & CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO \\ 3)\ & CH_3CO \rightarrow CO + CH_3 \end{aligned}\right\} \text{reacții de propagare}$$

$$4)\ CH_3 + CH_3 \rightarrow C_2H_6 \qquad \text{reacția de oprire}$$

Aplicînd din nou metoda stării staționare se poate scrie pentru viteza de formare a radicalului CH_3:

$$\frac{d[CH_3]}{dt} = k_1[CH_3CHO] + k_3[CH_3CO] - k_2[CH_3CHO] - 2k_4[CH_3]^2 = 0 \qquad (12-169)$$

Deoarece etapele 2 și 3 lasă nemodificată concentrația radicalului CH_3 (cît se consumă într-una se reformează în cealaltă) se pot omite din bilanț și se obține:

$$[CH_3] = \sqrt{\frac{k_1[CH_3CHO]}{2k_4}} = \left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [CH_3CHO]^{1/2}. \qquad (12-170)$$

Viteza reacției globale se poate exprima prin cea de apariție a unuia din produșii finali, cum ar fi cea de formare a metanului:

$$\frac{d(CH_4)}{dt} = k_3[CH_3]\,[CH_3CHO] \qquad (12-171)$$

introducînd pentru $[CH_3]$ expresia (12—170) se obține:

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = k_2\left(\frac{k_1}{2k_4}\right)^{1/2} [CH_3CHO)^{3/2} = k'[CH_3CHO]^{3/2} \qquad (12-172)$$

în bună concordanță cu determinările experimentale.

12.7.2. Reacții de polimerizare

Un caz particular al reacțiilor de lanț simple îl reprezintă reacțiile de polimerizare. Mecanismul lor nu diferă de cel general al unei reacții în lanț, decît prin faptul că nu se regenerează radicalul inițial, ci la fiecare etapă a

Scanned with OKEN Scanner

lanțului rezultă un radical mai lung, iar întreruperea lanțului se poate produce fie prin recombinare a doi radicali, fie prin dezactivarea prin ciocnire cu o moleculă inactivă, care la rîndul ei devine activă (transfer de lanț). Inițierea se realizează fie cu ajutorul inițiatorilor (substanțe capabile să furnizeze radicali liberi), fie prin formarea unui biradical prin iradiere cu radiații bogate în energie.

În primul caz mecanismul schematic va fi următorul:

$I_2 \rightarrow I_1^{\cdot} + I_2^{\cdot}$ $\quad I^{\cdot} + M \rightarrow IM^{\cdot}$ (inițierea)

$\left.\begin{aligned} IM^{\cdot} + M &\rightarrow IM_2^{\cdot} \\ IM_{n-1}^{\cdot} + M &\rightarrow IM_n^{\cdot} \end{aligned}\right\}$ reacții de creștere (propagare)

$\left.\begin{aligned} IM_x^{\cdot} + IM_y^{\cdot} &\rightarrow I_2M_{(x+y)} \quad \text{reacții de recombinare} \\ IM_x^{\cdot} + IM_y^{\cdot} &\rightarrow IM_x + IM_y \quad \text{reacții de disproporționare} \end{aligned}\right\}$ (oprire)

Viteza de reacție poate fi exprimată prin dispariția monomerului (notat în schemă cu M):

$$\frac{-d[M]}{dt} = v_i + k_p[M]C \qquad (12-173)$$

prin v_i s-a notat viteza reacției de inițiere iar prin C concentrația totală a radicalilor. La atingerea stării staționare, viteza reacției de inițiere este egală cu viteza reacției de întrerupere sau oprire:

$$v_i = k_i[M][I] = v_0 = k_0C^2 \qquad (12-174)$$

de unde rezultă pentru concentrația totală a radicalilor:

$$C = \sqrt{\frac{k_i}{k_0}[M][I]} = \left(\frac{k_i}{k_0}\right)^{1/2}[M]^{1/2}[I]^{1/2} \qquad (12-175)$$

Înlocuind această valoare în (12—173) și neglijînd primul termen ($v_i << k_p[M]C$) se obține:

$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p\left(\frac{k_i}{k_0}\right)^{1/2}[I]^{1/2}[M]^{3/2} = k_p'[I]^{1/2}[M]^{3/2} \qquad (12-176)$$

Reacția are ordinul 1/2 în raport cu inițiatorul și 3/2 în raport cu monomerul.

În al doilea caz mecanismul schematic va fi următorul:

$2M + h\nu \rightarrow M_2^{\cdot\cdot}$ reacția de inițiere

$\left.\begin{aligned} M_2^{\cdot\cdot} + M &\rightarrow M_3^{\cdot} \\ M_3^{\cdot} + M &\rightarrow M_4^{\cdot} \end{aligned}\right\}$ reacții de propagare

$\left.\begin{aligned} M_x^{\cdot} + M_y^{\cdot} &\rightarrow M_{(x+y)} \quad \text{reacții de recombinare} \\ M_x^{\cdot} + M_y^{\cdot} &\rightarrow M_x + M_y \quad \text{reacții de disproporționare} \end{aligned}\right\}$ oprire

La atingerea stării staționare, cele două viteze, de inițiere și de oprire, vor deveni egale și se va putea scrie:

$$v_i = k_i[M]^2 = v_0 = k_0C^2 \qquad (12-177)$$

Scanned with OKEN Scanner

iar concentrația totală a radicalilor devine:

$$C=\sqrt{\frac{k_i}{k_0}[M]^2}=\left(\frac{k_i}{k_0}\right)^{1/2}[M] \qquad (12-178)$$

înlocuind în expresia vitezei de reacție (12—177) și neglijînd și aici primul termen se obține:

$$-\frac{d[M]}{dt}=k_p\left(\frac{k_i}{k_0}\right)^{1/2}[M]^2=k'_p[M]^2 \qquad (12-179)$$

și se vede că reacția are ordinul 2, în raport cu monomerul.

12.7.3. Reacții cu lanțuri ramificate (arderi și explozii)

Reacțiile cu lanțuri ramificate sînt de două feluri, cu lanțuri intermitent ramificate și neîntrerupt ramificate, viteza de reacție putînd deveni deosebit de mare și reacția ia o alură explozivă. Ramificările apar, cînd în cazul reacțiilor de propagare, iau naștere simultan doi sau mai mulți radicali liberi. Ca exemplu de reacție cu mecanism de lanț ramificat se poate aminti reacția de ardere a hidrogenului în amestec cu oxigen în fază gazoasă. La temperaturi și presiuni joase, reacția este de lanț ramificat staționar. Reacțiile de inițiere cele mai probabile constau în producerea de radicali OH și atomi liberi de H, conform schemei:

$$H_2+O_2=HO_2+H$$
$$H_2+O_2=2\,OH$$

Reacțiile de propagare sînt următoarele:

$$OH+H_2=H_2O+H$$
$$H+O_2=OH+O$$
$$O+H_2=OH+H$$

dintre care, ultimele două dau naștere la ramificări.

Întreruperea lanțului se produce fie prin dezactivare la perete, fie prin reacții trimoleculare de tipul:

$$H+O_2+P=HO_2+P$$
$$OH+OH+P=H_2O_2+P$$
$$HO_2+HO_2=H_2O_2+O_2$$

Apa oxigenată nu este totuși un produs final, ea conduce la apă și HO_2, un radical puțin activ:

$$H_2O_2+OH=H_2O+HO_2$$

La presiuni ridicate se pot produce și așa-numitele reacții de „reanimare", în care se reactivează radicalul HO_2:

$$HO_2+H_2O=H_2O_2+OH$$
$$HO_2+H_2=H_2O_2+H$$

Pentru reacțiile de lanț ramificate, care se produc în fază gazoasă, sînt caracteristice limitele de presiune și temperatură peste care se produce explozia. Reacția de start nu prezintă importanță deoarece dacă există condițiile de temperatură și presiune, ajunge și un singur radical pentru a declanșa explozia.

În figura 12-18 s-a reprezentat variația vitezei de reacție în funcție de presiune la temperatura constantă. Ridicînd presiunea la o anumită valoare se produce explozia (limita inferioară L_1). Mărind în continuare presiunea, peste o anumită valoare se reduce caracterul exploziv (limita L_2), ca apoi să crească din nou la o nouă creștere de presiune (peste limita L_3).

Dacă se repetă aceste determinări la diferite temperaturi și se reprezintă grafic presiunile limită în funcție de temperatură se obține curba din figura 12-19.

Mersul acestor curbe se explică astfel. La presiuni foarte joase, viața medie și liberul parcurs mijlociu al radicalilor sînt relativ mari și majoritatea dintre ei ajung la peretele vasului, unde se dezactivează iar reacția este staționară. Pe măsură ce presiunea crește scade liberul parcurs mijlociu și majoritatea radicalilor se ciocnesc cu molecule atingîndu-se limita inferioară de explozie. La presiuni și mai mari predomină reacțiile de recombinare și viteza de reacție scade atingîndu-se limita L_2. În sfîrșit la presiuni și mai mari peste limita L_3, crește din nou caracterul exploziv, fie datorită reacțiilor de reanimare, fie datorită apariției undei de șoc termic, care constă într-o comprimare bruscă a straturilor de gaz învecinate în urma degajării căldurii de reacție. Unda de șoc se propagă prin ciocniri dintre molecule cu viteze care depășesc de 7—10 ori viteza sunetului. Unda de șoc poate fi comparată cu șocul care se transmite printr-un șir de vagoane staționate într-o gară, cînd garnitura este ciocnită de alt vagon; în timp ce vagoanele se deplasează doar cîțiva metri, șocul parcurge întregul șir de vagoane de cîteva sute de metri. Datorită energiilor mari ale undei de șoc, ea provoacă apariția de radicali primari în diferite puncte ale amestecului de gaze.

Apariția exploziei depinde însă și de compoziția amestecului gazos. În tabelul (12—2) sînt date limitele de explozie ale unor gaze în procente de volum.

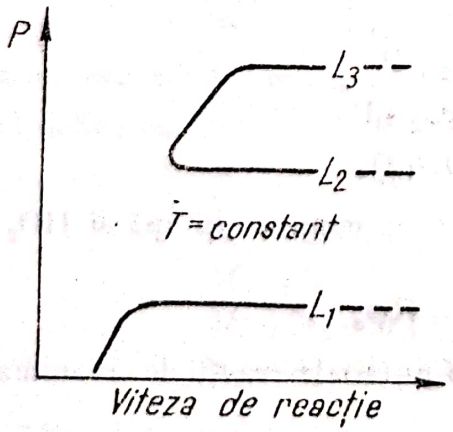


Fig. 12-18. Variația vitezei de reacție cu presiunea într-un amestec de H_2+O_2.

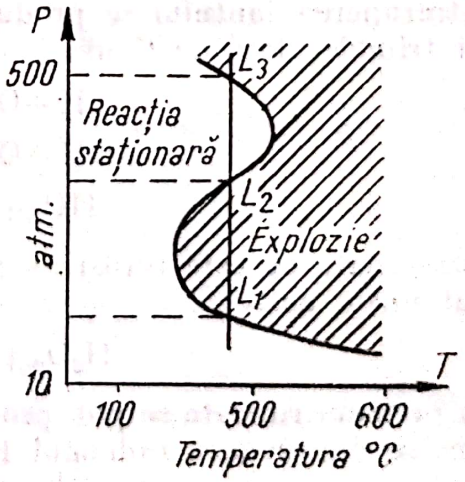


Fig. 12-19. Variația limitelor de explozie cu temperatura la amestecul de H_2+O_2.

Scanned with OKEN Scanner

TABELUL 12–2

Limitele de explozie ale unor gaze (în % volumetrice)

Gaz	În amestec cu O_2		În amestec cu aer	
	Limita inferioară	Limita superioară	Limita inferioară	Limita superioară
H_2	15	90	18,3	59
C_2H_2	3,5	93	4,0	51
CO	39	83	—	—
$(C_2H_5)_2O$	2,7	38	2,0	4,6
C_4H_{10}	2,8	31	—	—

Din tabel se evidențiază limitele extrem de largi între care poate exploda amestecul de acetilenă și oxigen și respectiv amestecul de acetilenă cu aer, la presiunea atmosferică.

Dacă amestecul gazos se aprinde într-un punct se produc următoarele efecte:

a) radicalii și atomii liberi formați difuzează în straturile vecine inițiind reacția și aici;

b) reacția fiind exotermă, crește temperatura, căldura transmițîndu-se prin convecție termică;

c) creșterea de temperatură cauzează creșterea presiunii, generînd o undă de presiune, care se propagă cu viteza sunetului.

Prin masa amestecului gazos se va deplasa deci o undă de combustie însoțită de creșterea temperaturii și a presiunii.

Dacă gazele se întîlnesc în curent și reacționează într-o zonă delimitată, sau dacă amestecul de gaze curge cu o viteză suficient de mare, comparabilă cu cea a undei de combustie, atunci exploziile devin staționare și fenomenul se numește deflagrație sau ardere.

Exemplul cel mai cunoscut al unei flăcări staționare este arderea gazului metan în becul T e c l u sau în becul B u n s e n. În interiorul flăcării se formează un con lipsit de lumină, a cărui înălțime este funcție de viteza gazelor, după cum se poate vedea în figura 12-20. Viteza de reacție poate fi calculată din debitul gazelor și din extinderea flăcării. Dacă se notează cu v_f, viteza de avansare a flăcării și cu v_g viteza de scurgere a gazelor, condiția de regim staționar este dată de relația:

$$v_f = v_g \sin \alpha \qquad (12-180)$$

unghiul α stabilindu-se în funcție de cele două viteze.

Temperatura atinsă în flacără fiind înaltă (900—1 200°C) atomii și radicalii liberi ca și moleculele din gaz se excită electronic emițînd lumină. În funcție de debitul de aer, flacăra este fie oxidantă (aer mult), fie reducătoare (aer puțin).

Undele depresiunii cauzate de explozie vor întîlni straturi de gaze din ce în ce mai calde,

Fig. 12-20. Relația dintre viteza de curgere a gazului și viteza de propagare a reacției în flacăra unui bec.

cînd crește și viteza sunetului. Rezultatul va fi că undele inițiale sînt ajunse din urmă de cele care urmează și împinse în gazul proaspăt cu viteze supersonice, cînd apare unda de șoc, care comprimă adiabatic straturile de gaz și provoacă, datorită creșterii bruște de temperatură, apariția unor noi centre de reacție, fenomen cunoscut sub numele de detonație.

Detonația se produce și în cilindrii motoarelor cu electroaprindere la rapoarte mari de compresie, fenomen cunoscut sub denumirea de „bătaia motorului". Rezistența la detonație a hidrocarburilor în amestec cu aer este caracterizată prin așa-numita cifră octanică care se obține prin compararea unei benzine cu un amestec etalon format din izooctan (2, 2, 4 trimetil pentan) și normal heptan. Hidrocarburile ramificate detonează greu, iar cele liniare foarte ușor. Cifra octanică corespunde cu conținutul procentual în izooctan al amestecului etalon, care se comportă la fel ca benzina studiată. Cifra octanică poate fi îmbunătățită prin adaos de cantități mici de „etil fluid" (tetraetil plumb + bromură de etilen), care dă prin disociere termică plumb, care blochează radicalii liberi.

În cazul motoarelor Diesel, care funcționează prin autoaprindere a combustibilului injectat în aerul comprimat și încălzit, se cere o inflamabilitate ridicată. Motoarele se caracterizează prin așa-numita „cifră cetanică", care se obține prin compararea motorinei de studiat cu un amestec etalon format din normal cetan ($C_{16}H_{34}$) și α metil naftalină. Cifra cetanică se poate îmbunătăți prin adaosul unor mici cantități de peroxizi și nitroderivați.

12.8. Cinetica reacțiilor eterogene

Reacțiile eterogene au loc la limita de separație dintre faze. Se pot distinge două cazuri mai importante:

— fazele implicate în reacție preexistă în sistem,

— în sistem se formează faze noi.

În primul caz, viteza de reacție depinde de următorii factori: viteza de difuziune a reactanților din interiorul fiecărei faze, pînă în zona de contact; viteza procesului chimic propriu-zis și viteza de difuziune a produșilor de reacție din zona de contact.

În al doilea caz, faza nouă apare de regulă sub forma unor particule mici (picături, bule de gaz, cristale), care au o suprafață liberă foarte mare și sînt deci bogate în energie. Se pot distinge și aici două etape: formarea germenilor și creșterea în continuare a acestor germeni.

Procesul eterogen se va desfășura deci în mai multe etape succesive, iar viteza globală va fi hotărîtă și aici de etapa cea mai lentă.

12.8.1. Reacții eterogene în care difuziunea este etapa lentă

Cînd fazele preexistă în sistem, se întîmplă frecvent ca difuziunea să fie etapa lentă, atît în cazul unor procese fizice, cum este dizolvarea unei substanțe solide într-un solvent, cît și în cazul unor procese chimice, ca de exemplu dizolvarea unor metale în acizi. Viteza globală fiind dată de etapa cea mai lentă, cinetica procesului va fi dată de legea lui Fick a difuziunii:

Scanned with OKEN Scanner

$$-\frac{dn}{dt}=DS\frac{dc}{dx} \qquad (12-181)$$

unde cu D s-a notat coeficientul de difuziune, cu $-dn/dt$ numărul de moli care difuzează prin suprafaţa S, sub un gradient de concentraţie dc/dx.

Dacă se examinează dizolvarea MgO în acid acetic, se constată că etapa lentă o constituie difuziunea acidului acetic din interiorul soluţiei pînă în zona de reacţie. Prin agitare se poate asigura o concentraţie uniformă a acidului în toată masa soluţiei, cu excepţia unui strat subţire ca grosime, aderent pe suprafaţa oxidului de magneziu, prin care are loc difuziunea. Variaţia concentraţiei de acid cu distanţa este redată în figura 12-21, la diferiţi timpi de la începutul reacţiei. Gradientul de concentraţie va fi constant pe toată grosimea:

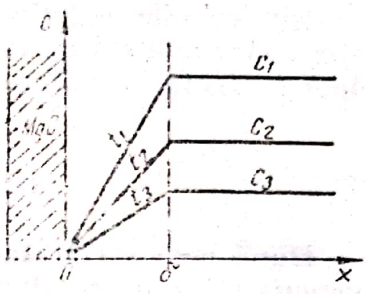


Fig. 12-21. Variaţia concentraţiei cu distanţa de la suprafaţa de reacţie la diferiţi timpi de la începutul reacţiei, în cazul difuziunii lente a acidului.

$$\frac{dc}{dx}=\frac{C-C_0}{\delta} \qquad (12-182)$$

Dacă admitem că acidul ajuns la suprafaţa de contact reacţionează imediat, se poate considera $C_0=0$. Înlocuind expresia (12—182) în cea a vitezei de difuziune (12—181) se obţine:

$$-\frac{dn}{dt}=\frac{DS}{\delta}C \qquad (12-183)$$

Împărţind acum ecuaţia (12—183) prin volumul V, rezultă forma uzuală în cinetica chimică, întrucît $dn/V=dc$:

$$-\frac{dn}{Vdt}=\frac{DS}{V\delta}C \text{ respectiv: } -\frac{dc}{dt}=\frac{DS}{V\delta}C=kC \qquad (12-184)$$

în care: $k=\frac{DS}{V\delta}$ (12—185)

Dacă difuziunea produşilor de reacţie este etapa lentă, mersul concentraţiei în funcţie de distanţă este cel redat în figura 12-22. Ca exemplu se poate cita dizolvarea unui cristal în apă, cînd difuziunea se produce prin stratul δ, spre interiorul soluţiei, sub un gradient de concentraţie $\frac{C_0-C}{\delta}$, unde C_0 este concentraţia de saturaţie iar C, cea din interiorul soluţiei. Ecuaţia lui Fick devine:

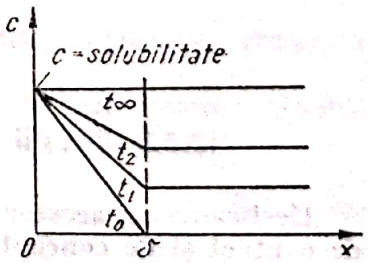


Fig. 12-22. Variaţia concentraţiei cu distanţa de la suprafaţa de reacţie la diferiţi timpi, în cazul difuziunii lente a unui produs de reacţie.

$$-\frac{dn}{dt}=\frac{DS}{\delta}(C_0-C) \qquad (12-186)$$

Împărţind din nou cu volumul V se obţine:

$$-\frac{dn}{Vdt}=\frac{-dc}{dt}=\frac{DS}{V\delta}(C_0-C)=k'(C_0-C) \qquad (12-187)$$

Din valorile experimentale ale lui k respectiv k', s-a putut calcula grosimea stratului δ, care în condiţiile unei agitări energice reprezintă o constantă independentă de natura substanţelor, cu valoarea de $\delta = 3 \cdot 10^{-5}$ m.

12.8.2. Cinetica evaporării în vid

După cum s-a arătat în capitolul (6.1.1.1) echilibrul dintre un lichid şi vaporii săi este rezultatul a două procese contrare, evaporarea şi condensarea care se produc cu aceeaşi viteză.

La evaporarea unui lichid în vid de pe o suprafaţă plană, distingem două cazuri: lichidul are o conductibilitate termică mare şi o tensiune de vapori mică, respectiv are o conductibilitate termică mică şi o tensiune de vapori mare.

În primul caz, procesele de evaporare şi condensare decurg practic în condiţii izoterme şi viteza de evaporare egală cu cea de condensare, poate fi calculată din premizele teoriei cinetice a gazelor. Admiţînd că toate moleculele care lovesc suprafaţa lichidului se condensează, viteza de condensare va fi:

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{1}{4} \bar{u} N \qquad (12-188)$$

unde $\bar{u}$ este viteza medie a moleculelor, $\bar{u} = \left(\frac{8\ RT}{\pi\ M}\right)^{1/2}$ iar N numărul de molecule din unitatea de volum (cm^3). Exprimînd numărul de molecule prin presiunea gazului $N = P/RT$ se obţine:

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{dN_{ev}}{dt} = \frac{P}{(2\pi MRT)^{1/2}} \qquad (12-189)$$

prin N_{ev} s-a notat numărul de molecule care se evaporă pe unitatea de suprafaţă, la temperatura T şi presiunea de vapori P. Această ecuaţie descrie foarte bine evaporarea mercurului în vid.

În al doilea caz, procesul are loc în condiţii neizoterme şi determinant va fi transportul de căldură la suprafaţa din interiorul lichidului, iar viteza de evaporare, exprimată în moli/sec, va fi dată de raportul dintre numărul de calorii q, transportate la suprafaţă şi căldura latentă de vaporizare ΔH_v:

$$\frac{dn_v}{dt} = \frac{q}{\Delta H_v} \qquad (12-190)$$

12.8.3. Reacţii eterogene solid-gaz (oxidarea metalelor)

Desfăşurarea acestor reacţii depinde de mărimea şi natura suprafeţei de contact şi de concentraţia superficială a reactanţilor gazoşi care se poate afla din echilibrul de adsorbţie. Din ecuaţia lui L a n g m u i r, rezultă pentru cantitatea de gaz adsorbită:

$$a = \frac{k_1 P}{1 + k_2 P} \qquad (12-191)$$

Scanned with OKEN Scanner

în care P reprezintă presiunea gazului, iar k_1 și k_2 două constante care depind de natura gazului și a fazei solide.

Dacă echilibrul de adsorbție se stabilește rapid, viteza de reacție va fi dată de expresia:

$$\frac{dx}{dt}=ka=k\frac{k_1P}{1+k_2P} \qquad (12-192)$$

pentru presiuni suficient de mici: $k_2P \ll 1$, și expresia (12—192) devine

$$\frac{dx}{dt}=kk_1P=k'P \qquad (12-193)$$

viteza de reacție fiind direct proporțională cu presiunea gazului ca în cazul reacțiilor de ordinul 1.

La presiuni mari, cînd tot stratul interfazic este ocupat de molecule de gaz se poate neglija 1 față de k_2P ($k_2P \gg 1$) și se obține:

$$\frac{dx}{dt}=k\frac{k_1}{k_2}=k'' \qquad (12-194)$$

viteza de reacție fiind independentă de presiunea gazului, reacția are ordinul zero.

La presiuni intermediare cînd stratul interfazic este parțial ocupat se obține pentru viteza de reacție:

$$\frac{dx}{dt}=kP^n \qquad (12-195)$$

unde: $1>n>0$.

În ceea ce privește oxidarea metalelor, dacă facem abstracție de etapa inițială a formării primei pelicule de oxid, ea va fi determinată de difuziunea oxigenului, prin această peliculă pînă în zona de reacție. Întrucît grosimea stratului de oxid crește pe măsura avansării reacției, se pot deosebi în funcție de natura metalului mai multe cazuri, cu legi cinetice diferite. În figura 10-28 s-a redat creșterea în grosime a peliculei în timp, cu menținerea constantă a presiunii parțiale a oxigenului. Curba 1 se referă la oxidarea metalelor alcaline și alcalinoteroase cînd stratul de oxid este poros. Viteza de reacție exprimată prin creșterea grosimii stratului δ va fi:

$$\frac{d\delta}{dt}=k' \quad (12-196) \text{ sau după integrare: } \delta=k't \qquad (12-197)$$

stratul fiind poros, viteza de reacție va fi practic independentă de grosimea stratului și reacția are ordinul zero.

Curba 2 se referă la metalele Al, Cu, Cr, Sn, Ni etc., cînd volumul peliculei este compact. Viteza de reacție va fi:

$$\frac{d\delta}{dt}=\frac{k}{\delta} \qquad (12-198)$$

sau după integrare:

$$\delta^2=2kt \qquad (12-199)$$

Este legea parabolică a lui Tamann de creștere a stratului de oxid care are un efect protector. Ordinul de reacție este „—1". Curba 3 redă oxidarea me-

talelor Fe și W, la care volumul peliculei este mult mai mare decît volumul metalului consumat, astfel că apar tensiuni interne, care duc la fisuri și la desprinderea peliculei și viteza de reacție variază în salturi. În cazul fierului mai poate interveni un efect autocatalitic, cînd rezultă pentru viteza de reacție:

$$\frac{d\delta}{dt}=k\delta^n \qquad (12-200)$$

12.8.4. Reacții eterogene în care se formează faze noi

Cinetica formării unei faze noi în interiorul altei faze, are aceleași caracteristici, indiferent de natura fazei care se formează. Se va trata pe scurt cinetica formării fazei lichide din cea de vapori.

Faza lichidă apare mai întîi sub formă de picături foarte mici, care au însă o presiune de vapori foarte mare (mult mai mare decît lichidul cu suprafața plană) avînd tendința să se evapore. Este de aceea necesar ca vaporii să fie suprasaturați. Schematic procesul poate fi redat astfel:

$$i\cdot A\rightarrow A_i$$

adică din i molecule izolate de gaz, rezultă o picătură formată din i molecule. Dacă se notează cu r_i raza acestor picături și cu P presiunea lor de vapori, se poate calcula concentrația picăturilor (exprimată prin numărul de picături, N_i, din unitatea de volum) din constanta de echilibru a procesului și ținînd cont de teoria vitezelor absolute:

$$N_i=N'K=N'K_0e^{-\frac{\varepsilon_i}{kt}} \qquad (12-201)$$

unde ε_i este surplusul de energie, pe care-l conține o picătură cu raza r_i, într-o atmosferă de vapori cu presiunea P. Acest surplus poate fi calculat, ținînd seama de energia superficială a picăturii: $4\pi r_i^2\sigma$ și de lucrul de detentă $RT\ln P/P_0$ (unde P_0 este presiunea de vapori a suprafeței plane de lichid):

$$\varepsilon_i=4\pi r_i^2\sigma-\frac{i}{\mathcal{N}}RT\ln P/P_0 \qquad (12-202)$$

$i/\mathcal{N}$ fiind concentrația molară, iar $\mathcal{N}$ numărul lui Avogadro.

Printre picăturile cu diferite raze vor exista și picături cu raza critică r_c, pentru care tensiunea de vapori va fi egală cu cea a vaporilor saturați P, astfel încît se poate înlocui $RT\ln P/P_0$ din ecuația lui Thomson:

$$RT\ln\frac{P}{P_0}=\frac{2\sigma M}{\rho r_c} \qquad (12-203)$$

iar numărul de molecule i dintr-o picătură poate fi scris ca raportul dintre masa unei picături și masa unei singure molecule:

$$i=\frac{4\pi r_i^3\mathcal{N}\delta}{3M} \qquad (12-204)$$

Scanned with OKEN Scanner

după înlocuirea expresiilor (12—203) şi (12—204) în (12—202) se obţine:

$$\varepsilon_i = 4\pi r_i^2 \sigma \left(1 - \frac{2r_i}{3r_c}\right) \qquad (12-205)$$

Dacă se reprezintă grafic ε_i în funcţie de r_c se obţine o curbă cu un maxim pentru $r_i = r_c$ (vezi figura 12—23). Picăturile cu $r_i > r_c$ vor avea o tensiune de vapori mai joasă decît presiunea P şi vor creşte rapid, iar cele cu $r_i < r_c$ se evaporă şi dispar. Picăturile cu raza critică joacă rolul complexului activat, iar energia ε^*, cel al energiei de activare (cînd $r_i = r_c$):

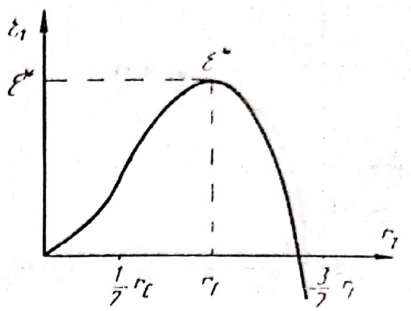


Fig. 12-23. Variaţia energiei de formare a picăturii ε_i în funcţie de raza r_i.

$$\varepsilon^* = \frac{4\pi r_c^2 \sigma}{3} \qquad (12-206)$$

Ea valorează 1/3 din energia superficială a picăturii. Picăturile cu $r_i = r_c$ constituie nucleele de condensare.

Procesul de formare a picăturilor capabile de creştere, poate fi tratat ca un proces cu preechilibru:

$$i\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_i \xrightarrow{k} \text{lichid}$$

unde k reprezintă de fapt frecvenţa de transformare a nucleelor în lichid. Numărul de nuclee care se transformă în unitate de timp, este egal cu numărul de molecule care ciocnesc aceste nuclee pe secundă. Se admite că o moleculă nu este lovită simultan de mai multe molecule gazoase. Frecvenţa de ciocnire va fi dată deci de produsul dintre suprafaţa unui nucleu şi numărul de molecule care ciocnesc unitatea de suprafaţă:

$$k = 4\pi r_c^2 \frac{P}{(2\pi MRT)^{1/2}} \qquad (12-207)$$

Viteza de formare a moleculelor capabile să crească, numită viteză de nucleaţie va fi:

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{kN_c}{2} \qquad (12-208)$$

factorul 1/2, intervine, deoarece fiecare nucleu poate, fie să capteze o moleculă cînd creşte, fie să piardă o moleculă cînd dispare. Înlocuind pentru N_c expresia (12—201) şi pentru ε_i pe (12—206) se obţine:

$$\frac{dN_c}{dt} = \frac{2\pi r_c^2 P}{(2\pi m k_B)^{1/2}} N^i K_0 \cdot e^{\frac{-4\pi r_c^2 \sigma}{3k_B T}} \qquad (12-209)$$

respectiv dacă se înlocuieşte r_c din exponent din ecuaţia lui Thomson şi se reunesc toate mărimile preexponenţiale într-o constantă:

$$\frac{dN_c}{dt} = C \cdot e^{\frac{-16\pi\sigma^3 M^2}{3\rho^2 R^2 T^2 (\ln P/P_0)^2}} \qquad (12-210)$$

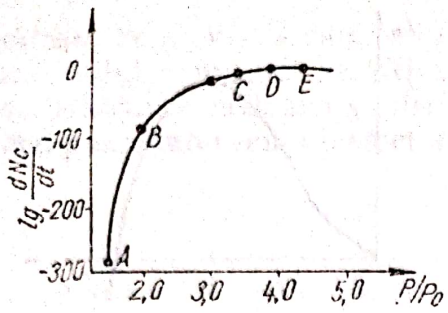


Fig. 12-24. Logaritmul vitezei de nucleaţie în funcţie de gradul de suprasaturare.

Din figura 12-24 în care s-a reprezentat logaritmul vitezei de nucleaţie, în funcţie de gradul de suprasaturare a vaporilor, pentru cazul apei, se observă, că este necesar un grad de suprasaturare de cel puţin 3,5—4, pentru ca viteza de nucleaţie să devină sesizabilă.

Viteza de formare a fazei noi depinde de doi factori: viteza de nucleaţie şi viteza de creştere a nucleelor. Dacă se lucrează în vas închis, în care presiunea scade pe măsura formării nucleelor, formarea nucleelor încetează după un scurt timp (cînd $P/P_0<3$) şi procesul de lichefiere se rezumă la cel de creştere a picăturilor deja formate. Dacă viteza de nucleaţie este mare în raport cu cea de creştere, se formează multe picături mici. Dacă dimpotrivă viteza de creştere este mai mare se formează puţine picături mari. Aceste concluzii sînt valabile şi pentru formarea cristalelor din soluţii şi topituri. În primul caz se formează multe cristale dar mici, în al doilea puţine cristale dar mari.

Prezenţa unor impurităţi (firicele de praf, ioni etc.) pot constitui germeni de condensare sau de cristalizare care măresc mult viteza de nucleaţie, la grade de suprasaturare mult mai mici.

12.9. Cataliza

Prin *cataliză* se înţelege fenomenul de modificare a vitezei de reacţie în urma introducerii în sistem a unor substanţe numite catalizatori şi care după reacţie rămîn netransformate din punct de vedere chimic. Cataliza poate fi omogenă, cînd atît catalizatorul cît şi partenerii de reacţie se găsesc în aceeaşi fază, sau eterogene cînd catalizatorul constituie o fază separată. Cataliza poate fi în principiu pozitivă, cînd se măreşte viteza de reacţie şi negativă cînd scade viteza de reacţie. Uzual se consideră însă numai cataliza pozitivă. Rolul catalizatorului este cel de modificare al energiei de activare (prin intrarea în cel puţin unul din complecşii activi care se formează în etapele succesive ale reacţiei). El poate mări doar viteza reacţiilor, care în principiu sînt posibile şi în lipsa lui ($A<0$). În cazul reacţiilor de echilibru modifică în egală măsură atît viteza reacţiei directe cît şi a celei opuse deoarece catalizatorul nu modifică constanta de echilibru, dată la rîndul ei de raportul celor două constante de viteză.

12.9.1. Cataliza omogenă

În esenţă, acţiunea catalizatorului constă în reducerea energiei de activare, chiar dacă mecanismul intim al procesului diferă de la caz la caz. Mecanismele mai frecvent întîlnite în cataliza omogenă sînt următoare le:

$$\text{a)}\ A+B+C \xrightarrow{k} [A\ldots B\ldots C]^* \rightarrow A'+B'+C$$

Scanned with OKEN Scanner

b) $A + B + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} AC + B$

$$AC + B \xrightarrow{k_3} AB + C$$

c) $A + C \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} A' + C'$

$$C' + B \xrightarrow{k_3} B' + C$$

Prima schemă reprezintă o reacţie trimoleculară, cum ar fi recombinările unor atomi liberi în fază gazoasă, catalizatorul preluînd energia de reacţie.

În schema a doua, catalizatorul formează o combinaţie intermediară nestabilă cu unul dintre reactanţi, care reacţionează apoi în continuare cu celălalt reactant, eliberînd din nou catalizatorul. Concentraţia combinaţiei intermediare nestabile fiind foarte mică, ea poate fi evaluată cu ajutorul aproximaţiei stării staţionare. Drept exemplu, se pot cita reacţiile de hidroliză catalizate de ioni metalici sau de protoni.

În al treilea mecanism se formează un compus C', derivat de la catalizator, care reacţionează apoi mai departe cu celălalt dintre reactanţi, cu reformarea catalizatorului. Exemple pentru acest mecanism îl constituie unele reacţii redox, cum este de exemplu reacţia de oxidare a ionului tiosulfat, cu ajutorul ionilor ferici, catalizată prin ionii de Cu^{2+}:

$$2\,S_2O_3^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow S_4O_6^{2-} + Cu^{+}$$

$$Cu^{+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

De cele mai multe ori, reacţiile întîlnite în practică sînt mai complicate, datorită unor procese suplimentare, fie între produşii de reacţie, sau între produşi şi unii reactanţi.

În figura 12-25 este redat profilul energetic pentru cazul reacţiei trimoleculare, iar în figura 12-26 pentru mecanismele bimoleculare succesive (schemele *b* şi *c*).

Ecuaţia cinetică pentru mecanismul *b* (cel mai frecvent întîlnit) se poate uşor deduce, aplicînd metoda stării staţionare, considerînd concentraţia

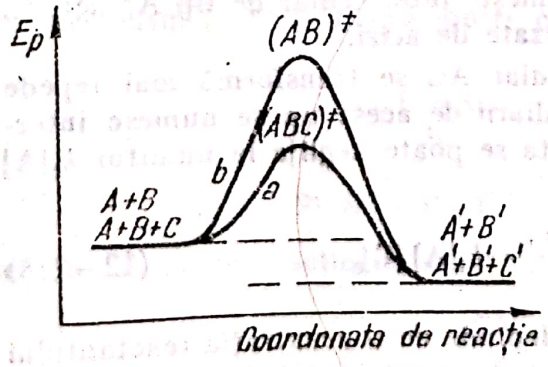


Fig. 12-25. Profilul energetic al reacţiei: Mecanismul trimolecular (a) în comparaţie cu reacţia necatalizată (b).

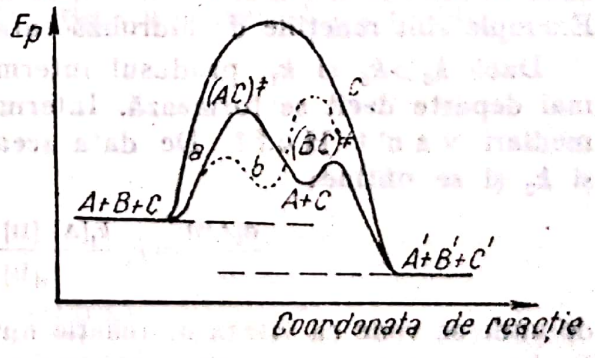


Fig. 12-26. Profilul energetic pentru mecanismele bimoleculare succesive.

combinației intermediare AC staționară și o parte din catalizator în stare liberă C, suma lor fiind egală cu concentrația totală de catalizator C_0.

$$[C]_0=[C]+[AC] \qquad (12-211)$$

cînd expresia vitezei de reacție devine:

$$\frac{d[AB]}{dt}=k_3[B][AC] \qquad (12-212)$$

pentru condiția de staționaritate se poate scrie:

$$d[AC]/dt=0=k_1[A][C]_0-(k_1[A]+k_2+k_3[B][AC]) \qquad (12-213)$$

iar pentru concentrația staționară [AC] rezultă:

$$[AC]=\frac{k_1[A][C]_0}{k_1[A]+k_2+k_3[B]} \qquad (12-214)$$

Dacă se înlocuiește (12—214) în (12—212) se obține:

$$\frac{d[AB]}{dt}=k_3\frac{[B]k_1[A][C]_0}{k_1[A]+k_2+k_3[B]} \qquad (12-215)$$

După cum k_2 sau k_3 este mai mare se disting două cazuri limită:

a) dacă $k_2>k_3$, formarea compusului intermediar constituie un echilibru rapid și întregul proces poate fi tratat ca o reacție cu preechilibru:

$$\frac{d[AB]}{dt}=k_3\frac{[A][B][C]_0}{[A]+k_2/k_1}=k_3\frac{[A][B][C]_0}{1/K+[A]} \qquad (12-216)$$

s-a neglijat termenul $k_3[B]$ la numitor, s-a simplificat cu k_1, iar k_2/k_1 s-a exprimat prin constanta de echilibru. Dacă și concentrația reactantului A este mică, ($[A\ll 1/K$), ea se poate neglija la numitor cînd se obține:

$$d[AB]/dt=k_3\cdot K[A][B][C]_0 \qquad (12-217)$$

La acest gen de reacții, compusul intermediar AC se formează mai repede decît se transformă mai departe și se numește intermediar de tip Arrhenius. Exemple sînt reacțiile de hidroliză catalizate de acizi.

Dacă $k_3>k_2$ și k_1, produsul intermediar AC se transformă mai repede mai departe decît se formează. Intermediarii de acest tip se numesc intermediari van't Hoff. De data aceasta se poate neglija la numitor $k_1[A]$ și k_2 și se obține:

$$\frac{d[AB]}{dt}=k_3\frac{k_1[A][B][C]_0}{k_3[B]}=k_1[A][C]_0 \qquad (12-218)$$

de unde se vede că viteza de reacție nu depinde de concentrația reactantului B. Un exemplu îl reprezintă substituția hidrogenului cu halogen în cetone, catalizată tot de acizi. Viteza de reacție este independentă de concentrația halogenilor.

Scanned with OKEN Scanner

12.9.1.1. *Cataliza prin acizi şi baze*

Multe reacţii în soluţie sînt catalizate de acizi sau baze, cum sînt cele de hidroliză, izomerizare şi de substituţie. Deoarece reacţia se poate produce şi necatalizată, viteza de reacţie va fi dată de trei termeni:

$$\frac{dx}{dt}=k_0[A][B]+k_{H^+}[A][B][H^+]+$$
$$+k_{OH^-}[A][B][OH^-] \qquad (12-219)$$

iar constanta de viteză pentru un anumit *p*H va fi:

$$k=k_0+k_{H^+}[H^+]+k_{OH^-}[OH^-] \qquad (12-220)$$

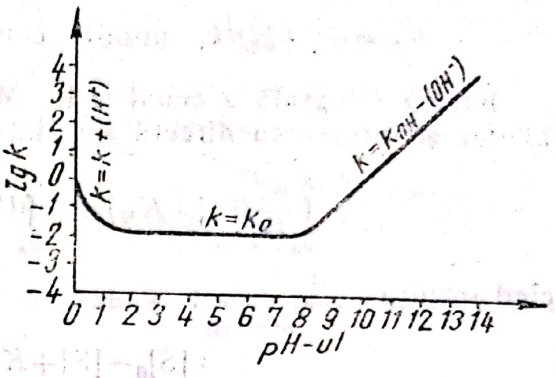


Fig. 12-27. Variaţia constantei de viteză cu pH-ul la mutarotaţia glucozei.

La *p*H-uri mici, predomină al doilea termen, la *p*H-uri mari al treilea, iar la *p*H-uri în jur de 7, primul termen. În figura (12—27) s-a redat variaţia logaritmului constantei de viteză în funcţie de *p*H pentru mutarotaţia glucozei. Se observă că la *p*H-uri mici predomină al doilea termen, ceilalţi fiind neglijabili; la *p*H-uri mijlocii, primul termen şi la *p*H-uri mari, al treilea termen.

12.9.1.2. *Cataliza enzimatică*

Enzimele reprezintă macromoleculele cu structură complexă, care catalizează reacţiile biochimice din organismele vii (de oxidare reducere, esterificare, hidroliză etc.). Ele se caracterizează printr-o eficienţă şi specificitate foarte mare. Avînd în general proprietăţi amfotere, acţiunea lor prezintă o pronunţată dependenţă de *p*H. Enzimele se compun dintr-o macromoleculă de natură proteică, numită şi apoenzimă şi o grupare de atomi neproteică (prostetică), numită coenzimă care de fapt are rolul determinant în acţiunea catalitică. Coenzima conţine de obicei un ion metalic legat chelatic (Fe^{3+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+} etc.).

Cinetica acestor reacţii a fost explicată de M i c h a e l i s şi M e n t e n. Ei au notat cu E enzima şi cu S substanţa care se transformă şi au propus un mecanism în două etape dintre care prima un preechilibru rapid:

$$1)\ S+E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} SE$$

$$2)\ SE \xrightarrow{k_3} P+E$$

pentru viteza de reacţie ei obţin:

$$-\frac{d[S]}{dt}=k_3\frac{[S]\,[E]_0}{K_M+[S]} \qquad (12-221)$$

Acest mecanism corespunde variantei *b* din schema generală şi poate fi regăsit, dacă în ecuaţia generală (12—215) se omite reactantul B, se notează

A cu S şi C cu E şi se exprimă viteza de reacţie prin $-d[s]/dt$. De aici rezultă imediat şi semnificaţia constantei

$K_M=(k_2+k_3)/k_1$, numită constanta lui M i c h a e l i s.

Forma integrală a ecuaţiei lui Michaelis se obţine prin separarea variabilelor şi integrarea directă a ecuaţiei (12—221)

$$-\int_{S_0}^{S}\frac{dS}{[S]}([S]+K_M)=-\int_{S_0}^{S}dS-K_M\int_{S_0}^{S}\frac{dS}{[S]}=k_3[E]_0\int_0^t dt \qquad (12-222)$$

cînd rezultă:

$$[S]_0-[S]+K_M\ln\frac{[S_0]}{[S]}=k_3[E]_0t \qquad (12-223)$$

Reacţia este inhibată de substanţele care blochează enzima prin formarea unor complecşi mai stabili decît intermediarul „SE".

12.9.1.3. *Reacţii autocatalitice*

Există reacţii în cursul cărora catalizatorul apare ca un produs final sau intermediar. Astfel de reacţii se numesc autocatalitice. Un exemplu îl constituie iodurarea acetonei:

$$CH_3COCH_3+I_2\xrightarrow{H^+}CH_3COCH_2I+I^-+H^+$$

Rolul catalizatorului îl joacă aici acidul iodhidric, nai precis ionii H^+. Tot în această categorie intră şi reacţiile de hidroliză ale esterilor, iar efectul autocatalitic va fi cu atît mai pronunţat, cu cît acidul rezultat în urma hidrolizei va fi mai disociat.

Ecuaţia vitezei acestor reacţii are forma:

$$\frac{dx}{dt}=k(a-x)(c+x) \qquad (12-224)$$

în care a reprezintă concentraţia iniţială a reactanţilor, iar c cea a catalizatorului. Ecuaţia se aseamănă cu cele de ordinul 2, doar că în paranteza a doua figurează semnul „+", deoarece concentraţia catalizatorului creşte pe măsură ce avansează reacţia.

Integrarea se face uşor, după acelaşi procedeu ca la reacţiile de ordinul 2 cînd se obţine:

$$\frac{1}{a+c}\ln\frac{a(c+x)}{c(a-x)}=kt \qquad (12-225)$$

Explicitînd pe x, se poate vedea cum variază x, respectiv $(a-x)$ în funcţie de t:

$$x=c\frac{1-e^{(a+c)kt}}{1+\frac{c}{a}e^{(a+c)kt}} \qquad (12-226)$$

Scanned with OKEN Scanner

După cum se poate vedea din figura 12-28, această ecuație reprezintă o curbă cu punct de inflexiune. În figură sînt date mai multe curbe, pentru mai multe concentrații inițiale ale catalizatorului.

Forma curbelor cu punct de inflexiune este importantă, întrucît ea permite recunoașterea reacțiilor autocatalitice. Concentrația pentru care viteza de reacție trece prin maxim se poate afla prin anularea derivatei:

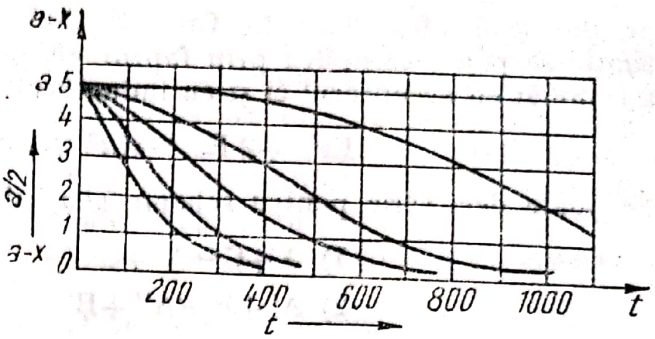


Fig. 12-28. Curbele cinetice pentru reacțiile autocatalitice.

$$\frac{d^2x}{dt^2}=k(a-x)-k(c+x) \qquad (12-227)$$

de unde rezultă pentru x:

$$x=\frac{a-c}{2} \qquad (12-228)$$

iar concentrația netransformată: $a-x=\frac{a+c}{2}$ (12—229)

Aceste două ecuații arată că la concentrații inițiale mici ale catalizatorului, punctul de inflexiune se situează la $\frac{a}{2}$. Creșterea vitezei de reacție pînă la inflexiune se datorește creșterii concentrației catalizatorului, iar scăderea ulterioară scăderii concentrației reactanților.

12.9.1.4. *Reacții induse*

Reacțiile induse reprezintă un caz particular al reacțiilor catalitice la care catalizatorul nu se mai regenerează și de fapt nu mai poate fi considerat catalizator. Totuși reacția dintre A și B reclamă pentru a avea loc cu o viteză sesizabilă, prezența lui C, după schema c) din cataliză cu unele modificări:

1) $A+C \rightleftharpoons A'+C'$

2) $A'+B \rightarrow A''+B'$

Acest gen de reacții se numesc reacții induse, partenerul C se numește inductor, A actor și B acceptor.

Un exemplu îl reprezintă reacția dintre ionul CrO_4^{2-} și o iodură care decurge extrem de lent, însă se accelerează în prezența ionilor Fe^{2+}:

$$Cr^{6+}+Fe^{2+} \rightarrow Cr^{5+}+Fe^{3+}$$
$$Cr^{5+}+I^- \rightarrow Cr^{3+}+IO^-$$
$$IO^-+I^-+2H^+ \rightarrow I_2+H_2O$$

Se pot uşor identifica: $A=Cr^{6+}$, $C=Fe^{2+}$, $B=I^-$, $A'=Cr^{5+}$, $C'=Fe^{3+}$. Situaţia se poate complica prin faptul că produşii intermediari pot reacţiona nu numai cu acceptorul ci şi cu inductorul, ca de exemplu:

$$Cr^{5+} + 2\,Fe^{2+} \rightarrow Cr^{3+} + 2\,Fe^{3+}$$

Se poate deci scrie pentru schema generală:

1) $A + C \rightarrow A' + C'$
2) $A' + B \rightarrow A'' + B'$
3) $A' + C \rightarrow A'' + C'$

Cele trei etape notate cu 1, 2 şi 3 nu sînt neapărat etape elementare ci pot fi mai complicate. Dacă se analizează produşii de reacţie, se găseşte un anumit raport, între numărul de echivalenţi consumaţi din acceptorul B şi din inductorul C, raport care se numeşte *factor de inducţie*:

$$f_I = \frac{n_B}{n_C} \qquad (12-230)$$

Acest factor depinde de viteza etapelor 2 şi 3, referitoare la consumarea lui A', care sînt competitive. Cu cît etapa 2 va fi mai rapidă, inductorul se consumă mai puţin. Dacă se mai măreşte concentraţia lui B, etapa 3 devine neglijabilă şi factorul f_I tinde către o limită.

Din valoarea lui f_I se pot obţine indicaţii cu privire la mecanismul după care se desfăşoară reacţia.

12.9.2. Cataliza eterogenă

Studiul catalizei eterogene s-a dezvoltat paralel cu cel al catalizei omogene de pe la începutul secolului trecut. Termenul de cataliză a fost introdus în chimie de Berzelius pe la 1836.

Din această perioadă datează descoperirea primelor reacţii de contact de importanţă tehnică, ca de exemplu obţinerea acidului sulfuric prin oxidarea SO_2 pe sita de platină (1831) sau sinteza acidului azotic prin arderea amoniacului tot pe contact de platină (1836).

Primele încercări de a explica mecanismul catalizei eterogene au pornit de la faptul că în urma adsorbţiei se produce o concentrare a reactanţilor, care determină creşterea vitezei de reacţie, emiţîndu-se ipoteza că între suprafaţa catalizatorului şi reactanţi trebuie să se producă şi interacţiuni chimice, care activează reactanţii.

Toate teoriile asupra catalizei eterogene dezvoltate pînă în prezent, începînd cu cea a combinaţiilor intermediare a lui Sabatier (1896) şi culminînd cu cele bazate pe structura combinaţiilor complexe, redau doar anumite aspecte ale fenomenului.

Se pot desprinde totuşi cîteva concluzii generale din datele experimentale care s-au adunat şi anume: reacţia are loc pe suprafaţa catalizatorului şi trebuie să fie precedată de adsorbţia reactanţilor, deci va depinde de mărimea suprafeţei de contact. Reacţiile catalitice eterogene se produc de obicei la temperaturi de cîteva sute de grade, cînd adsorbţia fizică devine neglijabilă,

Scanned with OKEN Scanner

producîndu-se practic numai chemosorbţia. Nu toată suprafaţa catalizatorului este activă, ci doar unele porţiuni, care au proprietăţi aparte faţă de restul suprafeţei. Aceste proprietăţi pot fi cauzate de factori geometrici, după Taylor, Balandin şi Kobozev, de prezenţa electronilor sau a golurilor de electroni, după Hauffe şi Volkenstein, respectiv de prezenţa acizilor sau a bazelor Lewis superficiale.

Oricare ar fi însă mecanismul intim de contact, se disting în general 5 etape principale:

a) difuziunea reactanţilor la suprafaţa catalizatorului,
b) adsorbţia lor în punctele active (chemosorbţia),
c) reacţia chimică propriu-zisă,
d) desorbţia produşilor de reacţie,
e) difuziunea produşilor de reacţie, în interiorul fazei omogene (gazoase sau lichide).

Fiecare din aceste cinci etape are la rîndul ei o viteză mai mare sau mai mică şi un mecanism mai mult sau mai puţin complicat.

Un catalizator se caracterizează prin activitate şi selectivitate. Activitatea s-ar putea exprima prin raportul dintre viteza reacţiei catalizate şi a celei necatalizate. Deoarece de multe ori cea din urmă (necatalizată) nu se cunoaşte, se exprimă activitatea prin numărul de moli sau grame de produs, obţinut pe un gram de catalizator, respectiv pe unitatea de suprafaţă a catalizatorului.

Selectivitatea unui catalizator se manifestă prin faptul, că favorizează una dintre mai multe reacţii posibile între aceiaşi reactanţi. Selectivitatea se exprimă cantitativ prin randamentul în produsul dorit, în raport cu cantitatea totală de substanţă transformată. De fapt selectivitatea unui catalizator este o noţiune relativă, care depinde şi de condiţiile de lucru (presiune şi temperatură) după cum se poate vedea din tabelul 12—3, în care s-au indicat reacţiile pe care le poate suferi alcoolul etilic (dehidrogenare sau deshidratare) în funcţie de catalizator şi temperatură.

Selectivitatea catalizatorilor TABELUL 12–3

$C_2H_5OH \xrightarrow[Cu]{200°C}$	$CH_3CHO + H_2$	— dehidrogenare
$C_2H_5OH \xrightarrow{250°C}$	$CH_3COOC_2H_5$	— dehidrogenare
$C_2H_5OH \xrightarrow[Cu]{340°C}$	CH_3COCH_3	— dehidrogenare
$C_2H_5OH \xrightarrow[Al_2O_3]{350°C}$	$C_2H_4 + H_2O$	— deshidratare
$C_2H_5OH \xrightarrow[Al_2O_3]{250°C}$	$(C_2H_5)O + H_2O$	— deshidratare
$C_2H_5OH \xrightarrow[Zn.Cr_2O_3]{450°C}$	$CH_2=CH-CH=CH_2 + 2H_2O + H_2$	— deshidratare şi dehidrogenare

Scanned with OKEN Scanner

Activitatea unui catalizator nu rămîne constantă în timp, ci scade treptat, fie datorită acoperirii suprafeţei cu cărbune, răşini şi alte produse solide (cînd fenomenul este reversibil), fie prin îmbătrînire cînd se produc transformări nereversibile, mai ales prin sinterizare (topire superficială) sau datorită otrăvirii (formării unor combinaţii foarte stabile cu anumite substanţe în centrele active).

Catalizatorii pot fi regeneraţi prin arderea impurităţilor, respectiv antrenarea cu vapori a răşinilor. După cîteva regenerări însă ei trebuie înlocuiţi, datorită îmbătrînirii prea avansate.

Referitor la otrăvurile de catalizator care acţionează specific, sînt suficiente cantităţi foarte mici, pentru a dezactiva un catalizator. Astfel catalizatorul de platină, folosit la oxidarea dioxidului de sulf, este inhibat de urme de trioxid de diarsen, cel de fier pentru sinteza amoniacului de urme de oxigen şi oxid de carbon etc.

Otrăvurile nu se pot înlătura prin metode fizice (încălzire sau antrenare cu vapori), ci necesită o intervenţie chimică mai energică.

12.9.2.1. *Obţinerea catalizatorilor*

Deoarece catalizatorii trebuie să aibă o suprafaţă specifică mare pentru a fi activi, se prepară în stare fin divizată, depuse pe un suport poros, care-şi păstrează forma şi suprafaţa sub acţiunea presiunii şi a temperaturilor înalte. Ca suporturi se folosesc cărbunele activ, silicagelul, oxidul de aluminiu etc. Suporturile pot fi inactive, sau active cînd fără a avea proprietăţi catalitice măresc activitatea unui catalizator, numindu-se în acest caz promotori. Astfel catalizatorul de fier, folosit la sinteza amoniacului, constă dintr-un suport inactiv de silicagel, cu adaos de K_2O (promotorul) şi Fe_2O_3 catalizatorul.

Ca metode de obţinere se folosesc mai multe căi:

— prelucrarea mecanică a catalizatorilor metalici, folosiţi sub forma de sîrme sau plase,
— înlăturarea cu un reactiv, a unor componente dintr-un aliaj, care conţine şi metalul cu proprietăţi catalitice, de exemplu dizolvarea aluminiului în hidroxid de sodiu, dintr-un aliaj Al-Ni, cînd se obţine Ni fin divizat (după R a n e y),
— precipitarea catalizatorului din soluţie pe un anumit suport, urmată de activare, după uscare,
— precipitarea împreună a suportului şi catalizatorului din soluţie, de exemplu ($Al_2O_3 + Cr_2O_3$),
— descompunerea termică a unor combinaţii (oxalaţi, carbonaţi, acetaţi etc.) cînd se obţin catalizatori oxidici.

12.9.2.2. *Cinetica formală a reacţiilor catalitice eterogene*

Ca în orice reacţie care se desfăşoară în mai multe etape, ordinul de reacţie şi constanta de viteză vor fi determinate de etapa cea mai lentă. Dacă difuziunea constituie etapa lentă, ecuaţia cinetică va fi asemănătoare cu cea de la reacţiile dintre faze diferite. Adsorbţia şi desorbţia se desfăşoară de obicei cu viteză relativ mare. În majoritatea cazurilor, etapa lentă o constituie reacţia chimică propriu-zisă, cînd adsorbţia se poate trata ca un preechilibru.

Scanned with OKEN Scanner

În practică se determină experimental ordinul de reacție, în raport cu presiunea parțială a diferitelor gaze reactante și apoi ordinul reacției de contact.

Cazul cel mai simplu îl reprezintă reacția de ordin I a unei singure substanțe pe suprafața catalizatorului, cum sînt de exemplu descompunerile AsH_3, SbH_3 pe suprafețe metalice.

Ecuația cinetică a acestor reacții a fost dedusă de Langmuir și Hinshelwood pentru diferite ordine de reacție.

Viteza de reacție, măsurată prin scăderea presiunii parțiale a substanței inițiale, va fi proporțională cu concentrația superficială a substanței adsorbite, respectiv cu fracțiunea centrelor active ocupate ($\theta = X/X_0$):

$$-\frac{dp}{dt} = k\theta \qquad (12-231)$$

la rîndul său θ poate fi înlocuit din ecuația izotermei de adsorbție a lui Langmuir (11—23), pentru strat monomolecular:

$$-\frac{dp}{dt} = k\theta = k\frac{P}{1/b + P} \qquad (12-232)$$

Ordinul de reacție va fi funcție de presiunea gazului:

a) La grade de acoperiri mari ($\theta \simeq 1$) și presiuni mari, se poate neglija la numitor $1/b$ față de p și expresia vitezei de reacție devine:

$$-dp/dt = k \qquad (12-233)$$

ordinul de reacție fiind zero, viteza este independentă de presiune.

b) La grade de acoperiri mici ($1 \gg \theta$) și presiuni mici, se poate neglija la numitor p față de $1/b$ cînd se obține:

$$-dp/dt = kbP = k'P \qquad (12-234)$$

ordinul de reacție fiind unu, viteza de reacție este direct proporțională cu presiunea.

c) La grade de acoperiri mijlocii și presiuni mijlocii, nu se mai poate neglija nici un termen, iar ordinul de reacție aparent va fi fracționar.

Dacă reacția are loc în prezența unui gaz inert care se adsoarbe și el, ecuația vitezei de reacție devine:

$$-\frac{dp}{dt} = k\theta_A = k\frac{P_A}{1/b_A + P_A + b_B/b_A P_B} \qquad (12-235)$$

(P_B și b_B se referă la gazul inert). Presiunea gazului inert figurînd la numitor, el va avea o acțiune de inhibare, micșorînd viteza de reacție prin ocuparea unei părți din centrele active ale catalizatorului.

Se pot distinge și aici cîteva cazuri limită:

a) Gazul inert se adsoarbe mai puternic decît cel reactant, cînd se poate neglija P_A la numitor:

$$-\frac{dp}{dt} = \frac{P_A}{1/b_A + b_B/b_A P_B} = k\frac{b_A}{b_B}\frac{P_A}{1/b_B + P_B} \qquad (12-236)$$

Scanned with OKEN Scanner

Iar dacă presiunea gazului este mare ($P_B \gg 1/b_B$) se obține:

$$-\frac{dp}{dt} = k\frac{b_A}{b_B}\cdot\frac{P_A}{P_B} = k'\frac{P_A}{P_B} \qquad (12-237)$$

ordinul global devine zero, fiind 1 pentru gazul reactant și -1 pentru cel inert.

b) Gazul reactant se adsoarbe mai puternic, cînd se regăsește ecuația (12—232), prezența gazului B avînd o influență neglijabilă.

c) Dacă viteza de reacție depinde de concentrația ambilor reactanți se obține:

$$-\frac{dp}{dt} = k\theta_A\cdot\theta_B = k\frac{b_A P_A\cdot b_B P_B}{(1+b_A P_A+b_B P_B)^2} \qquad (12-238)$$

iar ordinul de reacție va fi în general fracționar, exceptînd cazul cînd ambele gaze se adsorb puțin și presiunea lor fiind scăzută rezultă ordinul global 2 de reacție:

$$-\frac{dp}{dt} = kb_A P_A\cdot b_B P_B = k' P_A\cdot P_B \qquad (12-239)$$

după această ecuație are loc, de exemplu, hidrogenarea etenei pe catalizator de cupru la 200°C.

12.9.2.3. *Teorii ale catalizei eterogene*

Teoriile elaborate pentru explicarea mecanismului catalizei eterogene se bazează pe factorii amintiți în partea introductivă.

Unul din acești factori este cel *geometric*, care stabilește că suprafața catalizatorului trebuie să îndeplinească anumite condiții geometrice, în raport cu distanțele interatomice ale moleculelor reactanților. S-au elaborat trei teorii mai importante: teoria centrelor active a lui Taylor (1923), care atribuie rolul activ, vîrfurilor și muchiilor, care reprezintă neregularități ale suprafeței; teoria ansamblelor a lui Kobozev, după care centrele active reprezintă un fel de insulițe de catalizator pe suport. În figura 12-29 este reprezentată imaginea suprafeței după Kobozev și energia potențială a atomilor de catalizator. Fisurile corespund unor gropi de potențial și asigură stabilitatea catalizatorului în timp. În fine teoria multipleților a lui Balandin, conform căreia, centrele active ar constitui porțiuni de suprafață cu o structură foarte regulată și cu distanțele interatomice, într-o anumită relație cu cele din moleculele adsorbite. Pentru o reacție $AB + CD \rightleftharpoons AC + BD$ este redată schematic situația în figura 12-30. În multe cazuri s-a găsit o dependență directă între acțiunea catalitică și constantele de

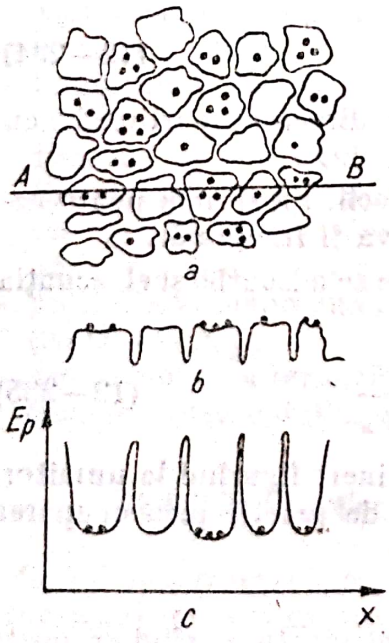


Fig. 12-29. Suprafața catalizatorului: a) Structura de mozaic, b) profilul suprafeței, c) variația energiei potențiale a atomilor cu distanța x.

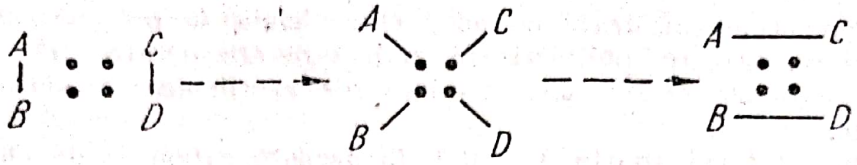


Fig. 12-30. Mecanism de cataliză eterogenă.

rețea ale catalizatorului. În figura (12-31) s-a redat activitatea catalitică pentru diferite metale în reacția de hidrogenare a etenei; distanța optimă fiind cea corespunzătoare maximului curbei, adică de ≈3,8 Å.

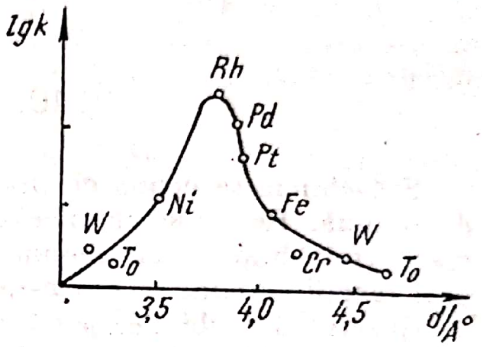


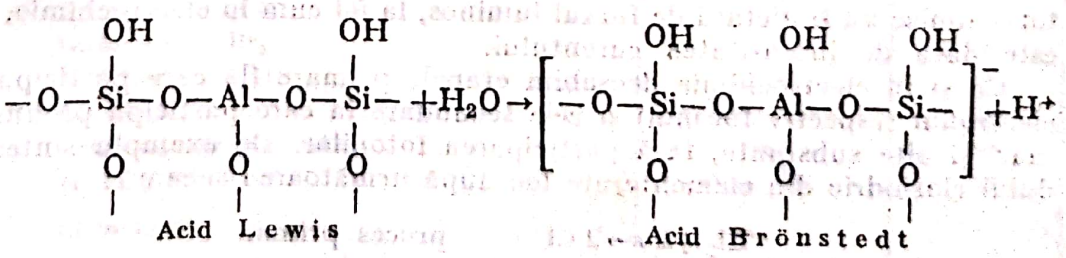
Fig. 12-31. Activitatea catalizatorilor metalici în reacția de hidrogenare a etilenei în funcție de constanta de rețea „d" (în Å).

Alt factor important este cel *electronic*, deoarece s-a constatat că majoritatea catalizatorilor sînt fie conductori, fie mai ales semiconductori. Rolul electronilor a fost evidențiat de Schwab și Volkenstein. El se manifestă în cazul chemosorbției contribuind la stabilirea legăturilor dintre catalizator și reactanți. Electronii liberi de pe suprafața catalizatorului constituie un fel de valențe libere, cu care se leagă prin chemosorbție moleculele, cînd are loc ruperea unor legături din molecule și stabilirea altora noi. Electronii din metale ca și cei din banda de conducție a semiconductorilor fiind mobili, pot părăsi legăturile, ușurînd astfel reacția dintre molecule.

Din punct de vedere al factorului electronic, reacțiile se pot împărți în *reacții acceptoare de electroni* (de exemplu descompunerea apei oxigenate) și *reacții donoare de electroni*, cum este dehidrogenarea acidului formic.

Reacțiile acceptoare de electroni sînt catalizate de metale cu nivele *d* ocupate (de exemplu Cu) și de semiconductori de tip „n", în timp ce, cele donoare de electroni sînt favorizate de metalele cu nivele *d* incomplet ocupate și de semiconductorii de tip „p".

Al treilea factor mai important este cel *acido-bazic*. La discuția catalizei omogene s-a arătat mecanismul catalizei prin acizi și baze. Într-un mod analog vor acționa catalizatorii pe suprafața cărora se pot forma acizi de tip Lewis sau Brönstedt. Un acid Lewis în urma reacției cu o moleculă de apă poate trece într-un acid Brönstedt, cum se întîmplă de exemplu în cazul aluminosilicaților:



(în mod similar se pot forma și baze superficiale).

Spre deosebire de reacțiile omogene în care acidul se consumă, acidul superficial se regenerează, ceea ce constituie și un avantaj economic.

Scanned with OKEN Scanner

Printre reacţiile catalizate de acizi superficiali, se pot aminti reacţiile de izomerizare, cracare, polimerizare, hidratare etc. Dintre cele catalizate de baze superficiale se pot cita condensările acetilenice, condensarea carbonililor etc.

O poziţie cu totul aparte o ocupă, în această categorie de catalizatori, schimbătorii de ioni, al căror singur mare dezavantaj îl constituie stabilitatea termică redusă (vezi capitolul 11.5.3.2).

12.10. Reacţii fotochimice

Fotochimia se ocupă cu procesele chimice legate de absorbţia sau emisia de lumină. Reacţiile chimice care au loc sub acţiunea luminii se numesc reacţii fotochimice, iar fenomenul invers al emisiei de lumină în decursul unei reacţii chimice se numeşte chemiluminiscenţă.

Reacţiile fotochimice pot fi considerate ca reacţii dintre fotoni şi molecule, aşa cum reacţiile electrochimice se pot concepe ca reacţii între electroni şi molecule sau ioni.

Reacţiile fotochimice se pot împărţi în reacţii endoterme şi exoterme, deoarece fotonul contribuie ca partener de reacţie cu o mare cantitate de energie la bilanţul procesului. În cazul reacţiilor fotochimice exoterme sub acţiunea luminii pot fi declanşate reacţii de lanţ, în urma desfacerii fotolitice a unor molecule în radicali sau atomi liberi.

În fotochimie s-au stabilit următoarele legi:

a) Legea lui Grothus-Draper care afirmă că reactanţii trebuie să absoarbă lumina, pentru ca reacţia să poată avea loc. Afirmaţia inversă nu este însă neapărat valabilă. Lumina absorbită poate servi la excitarea atomilor sau moleculelor, sau se poate transforma în energie de agitaţie termică.

b) Legea lui Bunsen-Roscoe afirmă că într-o reacţie fotochimică (endotermă) se obţine aceeaşi cantitate de produs, dacă produsul $I \cdot t$ este acelaşi:

$$m = k \cdot I \cdot t \qquad (12-240)$$

în care, m este cantitatea de produs în grame, k echivalentul fotochimic, I intensitatea luminii în fotoni/secundă, t durata în secunde.

c) Legea *echivalentului fotochimic*, a lui Stark-Einstein, scoate în evidenţă analogia reacţiilor fotochimice cu cele electrochimice. Cum absorbţia fotonilor este un proces rapid, ca şi reacţia care urmează, viteza reacţiilor fotochimice va fi dictată de fluxul luminos, la fel cum în electrochimie, viteza este dată de intensitatea curentului.

Ca şi în electrochimie deosebim etapele primare (la care participă direct electronul respectiv fotonul) şi cele secundare la care participă produşii primari şi alte substanţe, fără participarea fotonilor. De exemplu sinteza acidului clorhidric din elemente are loc după următoarea schemă:

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2\,Cl \qquad \text{proces primar}$$

$$\left.\begin{aligned} Cl + H_2 &\rightarrow HCl + H \\ H + Cl_2 &\rightarrow HCl + Cl \\ Cl + Cl &\rightarrow Cl_2 \end{aligned}\right\} \quad \text{procese secundare}$$

Scanned with OKEN Scanner

Se recunoaşte imediat caracterul de reacţie în lanţ, procesul primar fiind reacţia de iniţiere, în timp ce procesele secundare constituie reacţiile de propagare şi de întrerupere a lanţului.

Fotonii din domeniul vizibil au energii cuprinse între 1,6—3,2 eV, ceea ce corespunde la 37—70 kcal/mol, fiind de acelaşi ordin de mărime cu energiile de activare uzuale, astfel că dacă cel puţin unul dintre reactanţi absoarbe lumina, se poate realiza pe cale fotochimică oricare din reacţiile endoterme.

Deoarece apariţia reacţiilor secundare face ca de multe ori numărul de molecule care reacţionează să difere de numărul de cuante absorbite s-a introdus noţiunea de *randament cuantic* φ, care indică numărul de molecule transformate sub acţiunea unui singur foton:

$$\varphi = \frac{\text{nr. de molecule transformate}}{\text{nr. de fotoni absorbiţi}} = \frac{N}{\frac{E}{h\nu}} = \frac{n\mathfrak{N} \cdot h\nu}{E} \qquad (12-241)$$

unde E reprezintă energia absorbită la reacţia a n moli de substanţă $N = n\mathfrak{N}$, numărul de molecule transformate, iar $E/h\nu$, numărul de fotoni absorbiţi.

Reacţiile endoterme au randamente cuantice mici, apropiate de unitate şi deseori subunitare, deoarece nu toţi fotonii absorbiţi duc la reacţie; respectiv se poate întîmpla ca pentru acoperirea entalpiei de reacţie să fie necesari mai mulţi fotoni.

Reacţiile exoterme au în general randamente supraunitare, majoritatea lor desfăşurîndu-se în lanţ, procesul fotochimic servind numai pentru iniţierea reacţiei. De exemplu la sinteza acidului clorhidric φ atinge valoarea 10^6.

Randamentul energetic se exprimă prin raportul dintre energia cerută de reacţie şi energia efectiv consumată (A fiind afinitatea reacţiei):

$$\eta = \frac{\varphi \cdot A}{\mathfrak{N} \cdot h\nu} \simeq \frac{\varphi \cdot \Delta H}{\mathfrak{N} \cdot h\nu} \qquad (12-242)$$

În tabelul 12—4 este trecut randamentul cuantic pentru unele reacţii fotochimice, cu indicarea şi a lungimii de undă λ în mm a luminii absorbite.

Reacţii fotochimice TABELUL 12—4

Reacţia	λ (nm)	φ
a) în gaz		
$2\ HI \rightarrow H_2 + I_2$	207—282	2
$2\ HBr \rightarrow H_2 + Br_2$	207—253	2
$CH_3COCH_3 \rightarrow C_2H_6 + CO$	313	2
$SO_2 + Cl_2 \rightarrow SO_2Cl_2$	420	1
$COBr_2 \rightarrow CO + Br_2$	320	1
$2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3\ H_2$	210	0,15
$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2$	400—436	10^3
$CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$	257	10^4
$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\ HCl$	400—436	10^6
b) în soluţie		
$2\ Fe^{2+} + I_2 \rightarrow 2\ Fe^{3+} + 2\ I^-$	579	1
acid maleic → acid fumaric	207—280	0,1
$2\ H_2O_2 \rightarrow 2\ H_2O + O_2$	311	7

Scanned with OKEN Scanner

12.10.1. Sensibilizare fotochimică

Conform legii lui Grothus-Draper, reacția fotochimică nu se poate produce decît dacă cel puțin unul dintre reactanți absoarbe lumina. Astfel de exemplu gazul tonant (H_2+O_2), nu va reacționa, dacă se iluminează cu o lampă cu vapori de mercur, cu $\lambda=255{,}7$ mm. Reacția se declanșează însă exploziv, dacă amestecului tonant i se adaugă urme de vapori de mercur. Atomii de mercur absorb lumina, cu această lungime de undă, trecînd într-o stare excitată. Revenirea atomului de mercur din starea excitată se poate face fie prin reemisia fotonului absorbit, fie prin transferarea prin ciocnire a energiei absorbite (sau a unei părți din ea) altei molecule, adică unuia din reactanți, provocînd disocierea lui în atomi:

$$Hg+h\nu\rightarrow Hg^*;\quad Hg^*+H_2\rightarrow Hg+2H$$

Vaporii de mercur joacă în acest caz rolul de sensibilizator fotochimic. Sensibilizatorul nu suferă o transformare chimică permanentă, el are doar rolul de a absorbi și înmagazina energia luminoasă și a o transmite mai departe unuia dintre reactanți. Sensibilizarea fotochimică are o mare importanță practică, atît în tehnică (în procesele fotografice) cît și în biologie (în fotosinteza clorofiliană).

Fotonul absorbit de reactanți are de obicei o energie mult mai mare decît cea necesară pentru producerea reacțiilor fotochimice, avînd loc o adevărată risipă de energie, ceea ce micșorează foarte mult randamentul energetic. Așa de exemplu materialele fotosensibile pe bază de halogenuri de argint, absorb fotonii din domeniul albastru și ultraviolet de la 460 nm în jos, ceea ce corespunde unei energii minime de 2,7 eV pe fotoni. Procesul de bază: $Br^-+h\nu\rightarrow Br+e^-$, reclamă însă o energie mult mai mică de 0,6 eV pe foton. Prin adaosul unor coloranți drept sensibilizatori, la emulsiile fotografice, domeniul de aplicabilitate se extinde pînă la lumina roșie ($\lambda=750$ nm cu $E=1{,}63$ eV) și chiar în infraroșu ($\lambda=1{,}6\ \mu$, $E=0{,}77$ eV).

12.10.2. Exemple de reacții fotochimice

Sînt cunoscute numeroase reacții fotochimice dintre care unele cu importanță biologică, iar altele de importanță industrială. Printre cele cu importanță biologică, pe lîngă reacția deja amintită de sinteză clorofiliană, trebuie amintit procesul vederii. Retina animală este formată din conuri și bastonașe, care conțin purpura vizuală, substanță colorată în roșu, care sub acțiunea luminii se descompune, iar produșii de descompunere la rîndul lor excită nervul optic. Gama de acomodare a ochiului omenesc este deosebit de mare de la $2\cdot10^{-17}$ — $2\cdot10^{-5}$ Joule/sec. La întuneric și după acomodare de 20—30 de minute, poate să perceapă fluxuri luminoase de 100 de fotoni/secundă.

Sinteza clorofiliană constă în sinteza unor poliglucide (polizaharide) din apă și bioxid de carbon. Deoarece nici apa nici bioxidul de carbon nu absorb lumina în domeniul vizibil, este nevoie de un sensibilizator, rol pe care-l joacă clorofila. În figura 12-32 este redat spectrul de absorbție al clorofilei *a* și *b*, cu două benzi de absorbție, una în violet și una în roșu, care dealtfel determină și culoarea verde a clorofilei. Randamentul cuantic al reacției

Scanned with OKEN Scanner

este de 0,2, fiind necesari 4—7 fotoni pentru a transforma apa și bioxidul de carbon conform ecuației:

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 1/6\ C_6H_{12}O_6 + O_2 \qquad \Delta H = 112\ \text{kcal}$$

Dacă se ia în considerare limita roșie la care mai are loc sinteza ($\lambda = 680$ nm) energia unui foton este 1,82 eV respectiv 41,6 kcal. Presupunînd că randamentul energetic este de 100% pentru a acoperi cele 112 kcal ar fi necesar 2,7 fotoni. Măsurătorile experimentale au condus la 2,85, ceea ce corespunde unui randament energetic excepțional (92,5%). Pentru toată gama de radiații absorbite, randamentul mediu este însă mai mic de 10%.

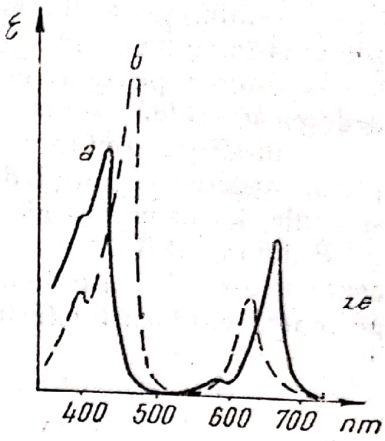


Fig. 12-32. Spectrul de absorbție al clorofilei a și b.

Oxigenul eliberat provine numai din apă, energia luminoasă fiind necesară pentru activarea apei. Fixarea bioxidului de carbon se face și în absența luminii.

Procesul fotografic. La iluminarea materialelor fotosensibile pe bază de halogenuri de argint au loc următoarele procese:

$$Br^- + h\nu \rightarrow Br + e^- \qquad \text{procesul primar}$$

$$\left.\begin{aligned} Ag^+ + e^- &\rightarrow Ag \\ Br + Br &\rightarrow Br_2 \end{aligned}\right\} \quad \text{procese secundare}$$

Electronul eliberat în procesul primar se poate deplasa prin rețeaua cristalină, pînă ce întîlnește un defect de rețea (loc liber sau ioni străini), unde este captat de un ion de argint din apropiere, rezultînd un germen de argint. Totalitatea acestor germeni de argint constituie imaginea latentă. Dacă se tratează acum materialul fotosensibil cu un reducător blînd (revelatorul), se reduc toți ionii de argint din preajma germenilor pînă ce se reduce întreaga granulă de halogenură de argint. Pentru a obține o imagine stabilă în timp, trebuie îndepărtată halogenura de argint neredusă, ceea ce se face cu ajutorul unei soluții de tiosulfat de sodiu (fixatorul). În final trebuie îndepărtat prin spălare excesul de săruri. Cu toate că randamentul cuantic din procesul primar este unitar, prin developare se obține o amplificare de 10^6 pînă la 10^9 ori.

12.10.3. Fenomene de chemiluminiscență

Prin chemiluminiscență se înțelege degajarea unei părți a entalpiei de reacție (în reacțiile exoterme) sub formă de lumină. Un exemplu îl constituie oxidarea fosforului alb, umed.

În cazul chemiluminiscenței se pot întîlni următoarele situații:

— lumina este emisă de unul din reactanții inițiali, de exemplu la reacția dintre clor și sodiul metalic se emite linia D a sodiului,

— lumina poate fi emisă de unul dintre produșii intermediari, ca de exemplu la arderea metanului, cînd se identifică în flacără benzile aldehidei formice,

— lumina poate fi emisă de unul dintre produșii finali, de exemplu la arderea oxidului de carbon, se emit benzile bioxidului de carbon,

— în sfîrșit lumina poate fi emisă de substanțe străine prezente, de exemplu la arderea oxidului de carbon în prezența vaporilor de mercur, se emit și liniile de rezonanță ale mercurului.

Randamentul chemiluminiscenței este în general foarte mic. Doar în cazul licuriciului, randamentul atinge 98%. Lumina se emite în acest caz pe seama oxidării luciferinei, în prezența unui ferment, luciferază.

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOGRAFIE

1. I. A. Atanasiu, G. Facsko: *Electrochimie, principii teoretice*, E. T. Buc. 1958
2. H. Bednar: *Chimie generală*, Tipografia Inst. Polit. Braşov, 1970
3. V. Bednar, H. Bednar: *Chimie fizică gen.* vol. I—II, Tipograf. Univ. Bv., 1972—1973
4. R. Brdicka: *Grundlagen der physikalischen Chemie*, 5 Aufl. Vlg. Wissenschaft, Berlin, 1965
5. I. Cădariu: *Chimie fizică*, Vol. I E. T. Bucureşti, 1967
6. E. Chifu: *Chimie coloidală*. E. D. P. Bucureşti, 1969
7. F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Anorganische Chemie*, Vlg. Chemie Weinheim/Bergstr, 1968
8. T. Erdey-Gruz, G. Schay: *Chimie fizică teoretică* (traducere din limba maghiară). Vol. I—II, E. T. Bucureşti, 1957—1958
9. W. Foerst: *Ullmanns Encyklopedie der technischen Chemie* 3-te Aufl. Bd II/I Vlg. Urban. U. Schwarzenbach
10. G. Joos: *Lehrbuch der theoretischen Physik, Akademische Verlagsgesellschaft Geest und Portig*, Leipzig 1954
11. L. Kékedy: *Analiza fizico-chimică*. E. D. P., Bucureşti, 1969
12. C. Liteanu: *Chimie analitică cantitativă-volumetrie*, E. D. P. Buc. 1969
13. C. Luca, O. Enea: *Determinarea constantelor analitice*, E. D. P. Buc., 1971
14. I. G. Murgulescu; E. Segal şi colectiv: *Cinetica stărilor de agregare şi cinetica chimică*, Vol. I şi II, Tipografia Inst. Polit. Buc., 1975
15. I. G. Murgulescu: *Introducere în chimia fizică*, Ed. Academiei, Buc., 1976
16. K. H. Näser: *Physikalische Chemie für Techniker und Ingineure* Vlg. für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966
17. D. Negoiu: *Chimie anorganică*, Vol. I, E. T. Bucureşti, 1972
18. C. D. Neniţescu: *Chimie generală*, E. D. P. Bucureşti, 1972
19. G. Niac: *Chimie fizică*, E. D. P. Bucureşti, 1966
20. G. Niac, E. Schönberger: *Chimie fizică*, Vol. 3, E. T., Bucureşti, 1970
21. L. Oniciu, I. Zsakó: *Chimie fizică*, Vol. 2, E. T., Bucureşti, 1968
22. I. Pogany, M. Banciu: *Metode fizice în chimia organică*, E. şt., Bucureşti, 1972
23. V. E. Sahini: *Chimie fizică, structura atomilor şi moleculelor*, Tipografia Inst. Polit. Bucureşti, 1976
24. I. A. Schneider: *Cinetică chimică*, E. D. P. Bucureşti, 1974
25. R. Vîlcu: *Termodinamica chimică*, E. T. Bucureşti, 1975
26. I. Zsako: *Chimie fizică — Structura atomilor şi moleculelor*, E. D. P. Bucureşti, 1973.

Scanned with OKEN Scanner

Tiraj : 4700 + 80 ex. S.P. legate 1/1
Coli de tipar : 28,5
Format 16/70 × 100
Hîrtie scris I A tratată 70 × 100/56 grad alb 83%
Bun de tipar : 16.XII.1978.
Ediția 1978
Nr. plan 5724

Întreprinderea poligrafică Brașov
Str. Zizinului nr. 110
Comanda nr. 1159
Republica Socialistă România

Scanned with OKEN Scanner